

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER

DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON RUDOLF RITSCHL UND ROBERT ROMPE

BAND 9 • HEFT 4/5 • 1961



AKADEMIE-VERLAG • BERLIN

I N H A L T

	Seite
J. RANFT: Die Feinstruktur von Kerninduktionssignalen	
I. Die Theorie der magnetischen Abschirmkonstanten	149
II. Die indirekte Kern-Spin-Spin-Kopplung.	188
III. Die Berechnung der Kerninduktionsspektren	211
IV. Die Veränderung der Kerninduktionssignale durch Austauscherscheinungen und ähnliche Vorgänge	255

Die „FORTSCHRITTE DER PHYSIK“ sind durch den Buchhandel zu beziehen.
Falls keine Bezugsmöglichkeit durch eine Buchhandlung vorhanden ist, wenden
Sie sich bitte

in der Deutschen Demokratischen Republik

an den AKADEMIE-VERLAG, GmbH., Berlin W 8, Leipziger Straße 3—4

in der Deutschen Bundesrepublik

an die Auslieferungsstelle: KUNST UND WISSEN, Inhaber Erich Bieber,
Stuttgart S, Wilhelmstraße 4—6

bei Wohnsitz im Ausland

an den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH., Leipzig C 1, Post-
schloßfach 276

oder direkt an den AKADEMIE-VERLAG, GmbH., Berlin W 8, Leipziger
Straße 3—4

Die Theorie hochaufgelöster Kerninduktionssignale

I. Die Theorie der magnetischen Abschirmkonstanten

J. RANFT

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Inhalt

A. Definition 150

B. Die magnetische Abschirmkonstante von Atomen 150

C. Die störungstheoretische Berechnung der Abschirmkonstanten von Kernen in Molekülen 152

 1. Die Berechnung von RAMSEY 152

 2. Die Berechnung von Fluorabschirmungen nach SAIKA und SLICHTER 156

 3. Die Berechnung von Protonenabschirmungskonstanten nach HAMEKA 157

 4. Die Berechnung der Abschirmkonstanten mit Hilfe von LCAO und VB-Eigenfunktionen nach ALEXANDROV 160

 5. Weitreichende Abschirmungen und der Zusammenhang der Abschirmkonstanten mit der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität 164

D. Die Variationsberechnung der Abschirmkonstanten 166

 1. Die Variationsberechnung der Protonenabschirmkonstanten im H₂-Molekül 166

 2. Einfachere Variationsansätze. 169

E. Die Ringstrommethode 171

 1. Die quantenmechanische Berechnung 171

 2. Klassische Modelle 174

F. Beziehungen zu anderen Größen 176

 1. Die Elektronegativität 176

 2. Die HAMMETTschen σ -Werte 177

G. Chemische Verschiebungen infolge zwischenmolekularer Wechselwirkungen in Flüssigkeiten 178

 1. Physikalische Lösungseffekte 178

 a) Die Suszeptibilitätskorrektur 178

 b) Die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der Lösungsmittelmoleküle 179

c) Van der Waals-Kräfte	180
d) Polare Effekte	181
e) Ein Beispiel	181
2. Die Wasserstoffbrückenbindung	183

A. Definition

Bei Messungen des magnetischen Kernmoments muß unter anderem eine Korrektur infolge des Abschirmfeldes, das durch die Elektronenhülle im Magnetfeld hervorgerufen wird, angebracht werden. Da diese Abschirmung dem äußeren Magnetfeld proportional ist, kann ihre Größe durch Messungen bei verschiedenen Feldern auch nicht eliminiert werden. Es ist bisher kein experimentelles Verfahren zur Bestimmung der Größe dieses Abschirmfeldes bekannt. Da aber die Genauigkeit, mit der dieses Abschirmfeld bekannt ist, in die Genauigkeit der gemessenen magnetischen Kernmomente eingeht, bleibt kein anderes Mittel, als die wie folgt definierte

$$\delta = \frac{\Delta H}{H} \quad (1)$$

Abschirmkonstante theoretisch zu berechnen. Dies wurde 1941 erstmals von LAMB [66] für Atome getan. Bald jedoch, als Kernresonanzexperimente möglich waren, die es gestatteten, die magnetischen Kernmomente mit sehr großer Genauigkeit zu messen, stellten sich [63, 28] Diskrepanzen heraus, wenn das Kernmoment eines Kernes in verschiedenen Molekülen gemessen wurde. Dies liegt daran, daß die Elektronenhüllen in verschiedenen Molekülen und Atomen verschieden sind. Die LAMBSche Korrektur ist nur für freie Atome gültig. RAMSEY [102] gab erstmals Formeln für die Abschirmkonstanten von Kernen in Molekülen an und berechnete δ_H von H_2 .

Bei den hochauflösenden Kernresonanzexperimenten kommen die Unterschiede der Abschirmkonstanten der Kerne in verschiedenen strukturellen Stellungen in einem Molekül oder in verschiedenen Molekülen darin zum Ausdruck, daß die Resonanzen dieser Kerne bei verschiedenen H_0 -Feldstärken beobachtet werden, also sogenannte chemische Verschiebungen auftreten. Als chemische Verschiebung definieren wir in diesem Sinne Unterschiede von Abschirmkonstanten

$$\delta = \delta_A - \delta_V = \frac{H_A - H_V}{H_V}, \quad (2)$$

die meist auf eine bestimmte Vergleichssubstanz bezogen werden. δ wird nach dieser Definition positiv, wenn die Protonen in der betreffenden Substanz stärker abgeschirmt werden als in der Vergleichssubstanz, das bedeutet, daß die Resonanz bei höherem äußeren Feld beobachtet wird.

B. Die magnetische Abschirmkonstante von Atomen

Die Berechnung der magnetischen Abschirmkonstanten von Atomen wird durch die Kugelsymmetrie der Atome sehr erleichtert. Die Berechnung wurde erstmals von LAMB [66] durchgeführt. Wir schreiben das homogene äußere Magnetfeld

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{H} \times \mathbf{r}), \quad (3)$$

und erhalten die Verringerung des Magnetfeldes im Zentrum eines Einelektronenatoms klassisch einfach mit Hilfe des BIOT-SAVARTSchen Gesetzes

$$\Delta \mathbf{H} = -\frac{e(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{c r^3}, \quad (4)$$

wobei man \mathbf{v} mit Hilfe der Gleichung

$$m\mathbf{v} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (5)$$

ausdrückt und dann über den Grundzustand des Atoms mittelt. Wenn der Drehimpuls $(\mathbf{r} \times \mathbf{p})$ Null ist, wird aus (4)

$$-\Delta \mathbf{H} = \frac{e^2(\mathbf{r} \times \mathbf{A})}{mc^2 \cdot r^3} = \frac{e^2(\mathbf{r} \times (\mathbf{H} \times \mathbf{r}))}{2mc^2 \cdot r^3} \quad (6)$$

und nach Mittelbildung über einen kugelsymmetrischen Zustand mit Hilfe der Grundzustandswellenfunktion

$$\begin{aligned} \delta &= -\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{3} \alpha^2 \left\langle 0 \left| \frac{a_0}{r} \right| 0 \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{1}{r} \right| 0 \right\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei ist α die Feinstrukturkonstante. Diese Gleichung gilt auch für Mehr-elektronenatome. So erhielten HYLLEAAS und SKAVLEM [54] für Helium mit der Wellenfunktion von HYLLEAAS [53] den Wert

$$\delta_{\text{He}} = \frac{1}{3} \alpha^2 (3,3764 \pm 0,0002). \quad (8)$$

Sie zeigten weiter, daß der Wert von δ durch die Verwendung von ungenaueren Wellenfunktionen nicht sehr stark verändert wird, woraus folgt, daß auch bei komplizierteren Systemen mit relativ einfachen Näherungsfunktionen schon gute Ergebnisse erzielt werden können.

LAMB [66] erhielt mit Hilfe des statistischen Atommodells von THOMAS und FERMI die Gleichung

$$\delta = 0,319 \cdot 10^{-4} Z^{\frac{4}{3}}. \quad (9)$$

DICKINSON [29] berechnete die Abschirmkonstanten genauer mit Hilfe von „self consistent field“-Wellenfunktionen nach der Methode von HARTREE und FOCK für alle Atome, für die derartige Funktionen aufgestellt waren. Mit Hilfe der Simpsonschen Regel

$$\begin{aligned} I &= \int_a^b f(x) dx = \frac{1}{3} \Delta x [y_0 + 4(y_1 + y_3 + \dots) \\ &\quad + 2(y_2 + y_4 + \dots) + y_n], \end{aligned} \quad (10)$$

wobei Δx die gleichen Intervalle zwischen den y -Werten sind, wird die Formel $\langle 0 | a_0/r | 0 \rangle$ berechnet. Durch die „self consistent field“-Methode werden P oder P^2 Werte als Funktion von r für eine Folge diskreter r -Werte berechnet. P^2 ist dabei die radiale Ladungsdichte in atomaren Einheiten. Es sind

$$y_m = \frac{P_m^2}{r_m} \int_0^\infty P^2 dr. \quad (11)$$

Tabelle 1

Die Abschirmkonstante $\delta = -\frac{\Delta H}{H}$ für neutrale Atome in % nach DICKINSON [29]

z	δ	z	δ	z	δ	z	δ	z	δ
1	0,0018	20	0,142	39	0,358	58	0,616	77	0,917
2	0,0060	21	0,151	40	0,371	59	0,631	78	0,933
3	0,0101	22	0,161	41	0,384	60	0,647	79	0,949
4	0,0149	23	0,171	42	0,397	61	0,662	80	0,965
5	0,0199	24	0,181	43	0,311	62	0,678	81	0,982
6	0,0261	25	0,192	44	0,425	63	0,693	82	0,998
7	0,0325	26	0,202	45	0,438	64	0,709	83	1,01
8	0,0395	27	0,214	46	0,452	65	0,724	84	1,03
9	0,0461	28	0,226	47	0,465	66	0,740	85	1,05
10	0,0547	29	0,238	48	0,478	67	0,756	86	1,06
11	0,0629	30	0,249	49	0,491	68	0,772	87	1,08
12	0,0710	31	0,261	50	0,504	69	0,788	88	1,10
13	0,0795	32	0,273	51	0,517	70	0,804	89	1,11
14	0,0881	33	0,285	52	0,531	71	0,820	90	1,13
15	0,0970	34	0,296	53	0,545	72	0,837	91	1,15
16	0,106	35	0,308	54	0,559	73	0,853	92	1,16
17	0,115	36	0,321	55	0,573	74	0,869		
18	0,124	37	0,333	56	0,587	75	0,885		
19	0,133	38	0,345	57	0,602	76	0,901		

In Tabelle 1 sind die so berechneten Werte für die diamagnetische Korrektur neutraler Atome angegeben. Für einzelne Atome, für die keine Wellenfunktion vorhanden war, wurde interpoliert. Es gibt keinen Weg, diese Werte experimentell zu überprüfen. Andere Berechnungen mit Hilfe dieser Funktionen legen einen Fehler in der Größenordnung von 5% nahe. Für schwere Atome ist allerdings noch eine Relativitätskorrektur nötig, die für $Z = 92$ ungefähr 6% des in Tabelle 1 angeführten Wertes ausmachen dürfte.

C. Die störungstheoretische Berechnung der Abschirmkonstanten von Kernen in Molekülen

1. Die Berechnung von RAMSEY

Die magnetische Kernabschirmungskonstante allgemein für Kerne in Molekülen und speziell für Protonen in H_2 wurde erstmals von RAMSEY [100], [101], [102], [104] mit Hilfe der Störungstheorie 2. Ordnung berechnet. Die diamagnetische Abschirmung eines Moleküls unterscheidet sich von der eines Atoms auf zweierlei

Art und Weise. 1) Die Elektronenverteilung, die bei der Berechnung der diamagnetischen Abschirmung nach der LAMBSchen Formel verwendet werden muß, wird durch die Anwesenheit der anderen Atome und ihrer Elektronen im Molekül geändert. 2) Die elektrische Potentialfunktion ist nicht mehr kugelsymmetrisch, infolgedessen tritt ein zusätzlicher Term auf, der sogenannte paramagnetische Term II. Ordnung, analog der Theorie der molekularen magnetischen Suszeptibilität VAN VLECKS [122]. Die Anwesenheit der Anziehungszentren verschiedener Kerne verhindert eine einfache kreisförmige diamagnetische Zirkulation der Elektronen um irgendeinen Kern.

Es werden Moleküle betrachtet, die in der Abwesenheit von äußeren Feldern keine resultierenden Elektronenbahn- oder Spinnmomente besitzen. Die Kerne der Moleküle werden als feste Anziehungszentren betrachtet, deren Richtung im Raum durch den Index λ festgelegt wird. Durch VAN VLECK und WICK [123] wurde gezeigt, daß der Elektronenspin bei den Berechnungen weggelassen werden kann, wenn keine räumlichen Entartungen auftreten. Das magnetische Abschirmfeld infolge des Elektronenspins wäre um Größenordnungen kleiner als die anderen Beiträge.

μ soll das magnetische Moment des abgeschirmten Kerns sein, das äußere Magnetfeld wird mit \mathbf{H} bezeichnet. Wir berechnen die Energie des Moleküls in Anwesenheit des Feldes \mathbf{H} und sammeln alle Terme, die linear in μ und \mathbf{H} sind, diesen Term der Energie nennen wir W'_λ . Den Tensor der magnetischen Kernabschirmung δ_λ erhalten wir aus der Beziehung

$$W'_\lambda = \mu \cdot \delta_\lambda \cdot \mathbf{H}. \quad (12)$$

Wir legen den Koordinatenursprung an den Kern, dessen Abschirmung wir berechnen. V ist die elektrostatische Potentialfunktion für die Elektronen, $-e$ ist die Ladung des Elektrons. Das Vektorpotential für das k -te Elektron am Ort \mathbf{r}_k ist

$$\mathbf{A}_{kl} = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{kl})] + \frac{(\mu \times \mathbf{r}_k)}{r_k^3}. \quad (13)$$

Dabei ist \mathbf{R}_{kl} eine willkürliche Konstante infolge der Willkür bei der Wahl des Vektorpotentials. Damit wird der Hamiltonoperator der Elektronen

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m} \left\{ \frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{2c} [\mathbf{H} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{kl})] + \frac{e}{c} \frac{(\mu \times \mathbf{r}_k)}{r_k^3} \right\}^2 + V. \quad (14)$$

Er wird in folgende Form umgeschrieben

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)}. \quad (15)$$

Mit

$$\hat{H}^{(0)} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + V, \quad (16)$$

$$\hat{H}^{(1)} = - \sum_k \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}_{kl}^0 - \sum_k \frac{2\mu \cdot \mathbf{m}_{kl}^0}{r_k^3}, \quad (17)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k \left\{ [\mathbf{H} \times (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{kl})] + \frac{2(\mu \times \mathbf{r}_k)}{r_k^3} \right\}^2, \quad (18)$$

$$\mathbf{m}_{kl}^0 = -\frac{e\hbar}{2mc^2} [(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{kl}) \times \nabla_k], \quad (19)$$

$$\mathbf{m}_{k0}^0 = -\frac{e\hbar}{2mc^2} (\mathbf{r}_k \times \nabla_k). \quad (20)$$

Durch die Störungstheorie II. Ordnung erhalten wir die Energie W'_λ und daraus mit (12) den Tensor

$$\begin{aligned} \delta_\lambda = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k \left\{ \mathbf{E}(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{kl}) \cdot \mathbf{r}_k - \frac{(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{kl})\mathbf{r}_k}{r_k^3} \right\} \right| 0\lambda \right\rangle \\ - 4\text{Re} \sum_{n\lambda'}' \frac{1}{E_n - E_0} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k \frac{\mathbf{m}_{k0}^0}{r_k^3} \right| n\lambda' \right\rangle \langle n\lambda' | \mathbf{m}_{kl}^0 | 0\lambda \rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

\mathbf{E} ist dabei der Einheitstensor, Σ' bedeutet Summierung ohne $n = 0$. Der erste Term hängt von \mathbf{R}_{kl} ab. Da aber \mathbf{R}_{kl} auch im zweiten Term enthalten ist (\mathbf{m}_{kl}^0), wird die durch eine Änderung von \mathbf{R}_{kl} im ersten Term erzeugte Änderung von δ durch eine entsprechende Änderung des zweiten Terms wieder kompensiert. RAMSEY nimmt an, daß δ , ähnlich wie es VAN VLECK [122] (S. 275–276) für die magnetische Suszeptibilität von Molekülen zeigte, invariant gegenüber der Wahl des Ursprungs für das Vektorpotential ist. Dies ist auch für obige Formel richtig. Doch wies HAMEKA [41] darauf hin, daß dies wirklich nur gilt, wenn die Wellenfunktionen aller angeregten Zustände und auch die des Kontinuums mit zur Berechnung herangezogen werden. Da bei wirklichen Berechnungen meist nur wenige angeregte Zustände berücksichtigt werden, wird das Resultat stark von der Wahl des Ursprungs abhängig. Wir stellen weiter fest, daß die Unterscheidung von diamagnetischem und paramagnetischem Term II. Ordnung in der Formel für δ physikalisch wenig Sinn hat, da die Größe der beiden Terme nur von der Wahl des Ursprungs für das Vektorpotential abhängt.

Für die Anwendung ist meist nur eine Komponente des Tensors z. B. die zz -Komponente, wenn das äußere Feld \mathbf{H} in z -Richtung liegt, wichtig. Wir nennen diese Komponente δ_λ

$$\begin{aligned} \delta_\lambda = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k \frac{(x_k - X_{kl})x_k + (y_k - Y_{kl})y_k}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle - \\ - 4\text{Re} \sum_{n\lambda'}' \frac{1}{E_n - E_0} \left\{ \left\langle 0\lambda \left| \sum_k \frac{m_{zk0}^0}{r_k^3} \right| n\lambda' \right\rangle \langle n\lambda' | m_{zkl}^0 | 0\lambda \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

Wählt man $\mathbf{R}_{kl} = 0$, erhält man

$$\begin{aligned} \delta_\lambda = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k \frac{x_k^2 + y_k^2}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle - \\ - 4\text{Re} \sum_{n\lambda'}' \frac{1}{E_n - E_0} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k m_{zk}^0 \right| n\lambda' \right\rangle \left\langle n\lambda' \left| \sum_k \frac{m_{zk}^0}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle. \end{aligned} \quad (23)$$

Infolge der schnellen Rotationen der Moleküle in Flüssigkeiten müssen wir über alle Richtungen λ mitteln:

$$\bar{\delta}_\lambda^\lambda = \delta = \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \overline{-4 \sum_{n\lambda'}' \frac{1}{E_n - E_0} \left\langle 0\lambda \left| \sum_k m_{zk}^0 \right| n\lambda' \right\rangle \left\langle n\lambda' \left| \sum_k \frac{m_{zk}^0}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle}. \quad (24)$$

Der erste Term entspricht dem vollständigen Ausdruck LAMBS für die diamagnetische Abschirmung von Kernen in Atomen. Der zweite Term ist von derselben Größenordnung wie der erste. Der größte Teil der Beiträge von Elektronen, die eng an andere Kerne im Molekül gebunden sind, hebt sich weg.

Die numerische Berechnung der Summe (24) ist nicht exakt möglich, da dazu die Wellenfunktionen aller angeregten Zustände der Moleküle nötig wären. Durch Bildung eines Mittelwertes ΔE von $E_n - E_0$ über alle angeregten Zustände kann die Berechnung etwas vereinfacht werden

$$\delta = \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{4}{\Delta E} \left\langle 0\lambda \left| \sum_{jk} \frac{m_{zj}^0 m_{zk}^0}{r_k^3} \right| 0\lambda \right\rangle. \quad (25)$$

Mit

$$m_k^0 = m_{xk}^0 \mathbf{i} + m_{yk}^0 \mathbf{j} + m_{zk}^0 \mathbf{k} \quad (26)$$

kann auch über das zweite Glied gemittelt werden

$$\delta = \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{4}{3\Delta E} \left\langle 0 \left| \sum_{jk} \frac{\mathbf{m}_j^0 \cdot \mathbf{m}_k^0}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle. \quad (27)$$

Auch in dieser Form ist die Berechnung noch schwierig, da der zweite Term von der zweiten Ableitung der Grundzustandswellenfunktion des Moleküls abhängt, also eine Wellenfunktion erfordert, bei der auch die zweite Ableitung noch genügend genau bekannt ist.

RAMSEY [102] wies darauf hin, daß es für lineare Moleküle im $^1\Sigma$ Zustand möglich ist, den zweiten Term von (24), also den paramagnetischen Term II. Ordnung mit Hilfe der experimentell meßbaren Spin-Rotations-Wechselwirkungskonstanten H_r zu bestimmen. RAMSEY erhielt seine Formel, indem er die etwas umgeformte Gleichung (24) mit den Theorien von BROOKS [16] und WICK [127] verglich

$$\delta = \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{\alpha^2 a_0 I}{6 \mu_N} \left(\sum_i \frac{2 Z_i \mu_N}{I a_i} - \frac{H_r}{JM} \right). \quad (28)$$

Dabei sind α die Feinstrukturkonstante, μ_N das Kernmagneton I , das Trägheitsmoment des Moleküls, Z_i die Ladung eines anderen Kernes im Molekül, a_i sein Abstand zum betrachteten Kern, J die Rotationsquantenzahl und M die Protonenmasse.

Die wichtigste Anwendung von (28) ist das Wasserstoffmolekül. Gleichung (28) wird für zweiatomige Moleküle

$$\delta = \frac{e^2}{3mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{\alpha^2 a_0 a^2}{6\mu_N} \left(\frac{2Z\mu_N}{a^3} - \frac{\mu' H_r}{MJ} \right). \quad (29)$$

μ' ist dabei die reduzierte Masse des Moleküls. Der erste Term von (29) wurde von ANDERSON [7] mit Hilfe der Wellenfunktion von NORDSIEK [86] als $3,24 \cdot 10^{-5}$ berechnet. RAMSEY verwendet weiter den von KELLOG, RABI, RAMSEY und ZACHARIAS [62] gemessenen Wert

$$\frac{\mu' H_r}{MJ} = (13,66 \pm 0,20) \text{ G}. \quad (30)$$

Dadurch erhält er für den zweiten Term die Größe $(0,56 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$ und damit

$$\delta_{H_2} = 2,68 \cdot 10^{-5}. \quad (31)$$

2. Die Berechnung von Fluorabschirmungen nach SAIKA und SLICHTER

Experimentell wurde von GUTOWSKY und HOFFMAN [37] festgestellt, daß sich die chemischen Verschiebungen von Fluor über ein Gebiet von $625 \cdot 10^{-6}$ erstrecken. Dabei besteht ein fast linearer Zusammenhang zwischen der chemischen

Verschiebung und der Elektronegativität des benachbarten Atoms. Das kovalente F_2 ist weniger abgeschirmt als das F^- Ion. Diese chemische Verschiebung kann durch die Vergrößerung der Elektronendichte im Falle des F^- gegenüber dem F_2 nicht erklärt werden, da diese veränderte Elektronendichte nur einen Beitrag von ungefähr $20 \cdot 10^{-6}$ liefert.

SAIKA und SLICHTER [109] konnten die experimentellen chemischen Verschiebungen theoretisch erklären. Sie teilten die Abschirmkonstante in drei Teile ein: 1) Die diamagnetische Korrektur für das fragliche Atom; das ist der LAMBSche Ausdruck. 2) Der paramagnetische Term des fraglichen Atoms. Dieser Term rührt vom Magnetfeld der Bahnbewegung der Valenzelektronen her. In Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes ist der Mittelwert dieses Feldes Null. Aber in Anwesenheit des äußeren Magnetfeldes tritt eine geringe Polarisierung ein, dadurch wird ein wesentlicher Teil der magnetischen Abschirmung erzeugt. 3) Die Beträge, die von anderen Atomen herrühren. Die Elektronen, die sich in geschlossenen Schalen befinden, können kaum polarisiert werden. Die Beiträge der Valenzelektronen sind gegenüber 2) geringer, da sie mit $1/r^3$ gehen.

In Fluor liefert 2) die größten Beiträge anders als bei Wasserstoff, da s-Elektronen im Gegensatz zu p- oder d-Elektronen kein augenblickliches Magnetfeld am Kern erzeugen. Bei s-Zuständen, also bei H, sind 1) und 3) die Hauptbeiträge. Auch bei F^- ist der paramagnetische Term II. Ordnung Null infolge der geschlossenen L-Schale. Dieser Term muß seinen größten Wert beim kovalenten F_2 haben.

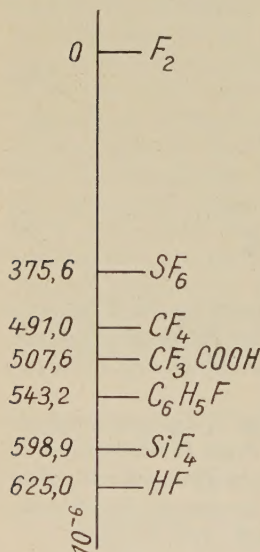


Bild 1. Chemische Verschiebungen von Fluor nach GUTOWSKY und HOFFMAN [37]

SAIKA und SLICHTER [109] berechneten den paramagnetischen Term für F_2 . Der Grundzustand ist $^1\Sigma_g^+$ und liefert keinen paramagnetischen Term, wenn das Feld H in Richtung der Molekülachse liegt. Wenn das Feld senkrecht zur Achse liegt, wird der Grundzustand mit angeregten Zuständen gemischt, dadurch entsteht der paramagnetische Beitrag. Der angeregte Zustand muß $^1\Pi_g$ -Symmetrie haben. Ein Elektron wird aus einem π -Bindungszustand in einen σ -Antibindungszustand angehoben, der im Grundzustand unbesetzt ist. Mit Hilfe einfacher VB-Eigenfunktionen des Grund- und angeregten Zustands berechneten sie den paramagnetischen Beitrag zu

$$\Delta\delta = -\frac{2e^2\hbar^2}{3m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \cdot \frac{1}{\Delta E}. \quad (32)$$

Dabei ist $\langle 1/r^3 \rangle$ der Mittelwert von $1/r^3$ für 2 p-Elektronen und ΔE ist die Anregungsenergie vom $^1\Sigma_g^+$ zum $^1\Pi_g$ -Zustand. Mit $\Delta E = 4.3$ eV und $\langle 1/r^3 \rangle = 8,89 a_0^{-3}$ ergibt sich $\Delta\delta = -2000 \cdot 10^{-6}$. Dies ist wesentlich größer als der beobachtete Wert, aber es ist dabei zu beachten, daß auch das HF-Molekül als zum Teil kovalent betrachtet werden muß. Für Bindungen mit einem mittleren Ionencharakter wird der paramagnetische Term natürlich reduziert. Dadurch entsteht auch die angenähert lineare Beziehung zwischen Elektronegativität und Abschirmkonstanten.

3. Die Berechnung von Protonenabschirmkonstanten nach HAMEKA

Wenn keine magnetischen Spin-Rotations-Wechselwirkungskonstanten bekannt sind, werden die Berechnungen der Abschirmkonstanten mit den RAMSEYSchen Formeln sehr schwierig. Man kann ja bei praktischen Berechnungen nur wenige angeregte Zustände der Moleküle berücksichtigen. In diesem Fall wird aber das Resultat stark von der Wahl des Ursprungs für das Vektorpotential abhängig, da das Ergebnis, wie schon oben erwähnt wurde, nur dann unabhängig von der speziellen Wahl wird, wenn alle angeregten Zustände berücksichtigt werden. Auch in dieser Hinsicht sind also diese Formeln nicht sehr für numerische Berechnungen geeignet.

Wie HAMEKA [41] zeigte, können diese Schwierigkeiten umgangen werden, wenn die verwendeten Moleküleigenfunktionen aus eichinvarianten Atomeigenfunktionen aufgebaut werden. In diesem Fall wird nicht nur der Gesamtausdruck für δ , sondern auch jeder einzelne Term unabhängig von der speziellen Wahl des Ursprungs für das Vektorpotential. Außerdem konvergiert dadurch der Term II. Ordnung schneller.

Wir schreiben das Vektorpotential eines homogenen Magnetfeldes und zweier magnetischer Dipole μ_a und μ_b an den Orten A und B

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times (\mathbf{r} - \mathbf{q})] + \frac{(\mu_a \times \mathbf{r}_a)}{r_a^3} + \frac{(\mu_b \times \mathbf{r}_b)}{r_b^3}. \quad (33)$$

Dabei ist der Ursprung des Vektorpotentials durch \mathbf{q} festgelegt. Die SCHRÖDINGER-Gleichung des N -Teilchensystems wird damit

$$\left[\sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i(\mathbf{q}) \right)^2 + V(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \right] \psi = E \psi. \quad (34)$$

In A_i sind dabei r_i , r_{ai} und r_{bi} an Stelle von r , r_a und r_b eingesetzt. Wenn Ψ_k eine Eigenfunktion der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Wahl des Ursprungs \mathbf{q} ist, dann entspricht ihr für die Wahl des Ursprungs \mathbf{q}' die Eigenfunktion

$$\Psi'_k = \Psi_k \exp \left[\sum_j \frac{ie}{\hbar c} (\Phi_j(\mathbf{q}') - \Phi_j(\mathbf{q})) \right], \quad (35)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} [(\mathbf{H} \times \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (36)$$

Ebenso, wenn $\bar{\Psi}_k$ eine angenäherte Lösung für den Energiewert E_k und für die Wahl des Ursprungs \mathbf{q} ist, bildet man analog die Funktion $\bar{\Psi}'_k$ für die Wahl des Ursprungs \mathbf{q}' . Wenn wir also wissen, für welche Wahl des Ursprungs eine Funktion eine angenäherte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist, können wir durch Multiplikation mit einem Phasenfaktor dieselbe Funktion für einen anderen Ursprung konstruieren.

Die exakten Wellenfunktionen Ψ_{nlm} des Wasserstoffatoms in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind angenäherte Lösungen, wenn ein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, und wenn der Ursprung \mathbf{q} des Vektorpotentials als der Atomkern gewählt wird. Dasselbe gilt z. B. auch für Slater-Atomeigenfunktionen. Wenn ein anderer Ursprung für das Vektorpotential gewählt wird, der nicht mit dem Ort \mathbf{a} des Kerns zusammenfällt, werden die entsprechenden Näherungsfunktionen

$$\Psi'_{nlm} = \Psi_{nlm} \exp \left(\frac{ie}{\hbar c} \Phi(\mathbf{q} - \mathbf{a}) \right). \quad (37)$$

Wenn wir einen allgemeinen Ursprung des Vektorpotentials für das ganze Molekül verwenden, dann müssen wir die Atomeigenfunktionen, aus denen sich die Moleküleigenfunktion aufbaut, in der Form (37) wählen. Wird dies berücksichtigt, erhalten wir für die Abschirmkonstante

$$\delta_{ai} = \frac{\partial^2}{\partial \mu_i^a \partial H_i} \left[\hat{H}_{00} - \sum_{n \neq 0} \frac{\hat{H}_{n0} \hat{H}_{0n}}{E_n - E_0} \right]_{\mu = |\mathbf{H}| = 0}. \quad (38)$$

Gleichung (38) sieht aus, wie die Formel für die Störungstheorie II. Ordnung, hat aber damit nichts zu tun, da in diesem Fall die ungestörten Wellenfunktionen das Magnetfeld explizit enthalten. HAMEKA [41] zeigt, wie die Formel zustande kommt.

Da exakte Eigenfunktionen für den Grundzustand und die angeregten Zustände von Molekülen im allgemeinen nicht bekannt sind, setzt man angenäherte Eigenfunktionen in (38) ein. HAMEKA [41, 42, 43, 44] berechnete damit die Protonenabschirmkonstanten von H_2 und den Halogenwasserstoffen und die chemische Verschiebung der Protonen im Ammoniakmolekül infolge der Wasserstoffbrückenbindung.

Für H_2 verwendete er die Grundzustandswellenfunktion

$$\Psi_0 = \frac{(s'_1(\mathbf{a}\mathbf{q}) + s'_1(\mathbf{b}\mathbf{q}))(s'_2(\mathbf{a}\mathbf{q}) + s'_2(\mathbf{b}\mathbf{q}))}{2 + \langle s'(\mathbf{a}\mathbf{q}) | s'(\mathbf{b}\mathbf{q}) \rangle + \langle s'(\mathbf{b}\mathbf{q}) | s'(\mathbf{a}\mathbf{q}) \rangle} \quad (39)$$

mit

$$s'_i(\mathbf{a}\mathbf{q}) = s_{ai} \exp \left\{ \frac{ie}{2\hbar c} [\mathbf{H} \times (\mathbf{q} - \mathbf{a})] \cdot \mathbf{r} \right\}, \quad s_{ai} = \pi^{-1/2} \exp(-r_{ai}). \quad (40)$$

Und für den zweiten Term von (38) Funktionen bis zu $n = 3$. Er erhielt damit für den ersten und den zweiten Term

$$\delta_1 = 2,445 \cdot 10^{-5}, \quad \delta_2 = 0,780 \cdot 10^{-5}, \quad (41)$$

also $\delta_{H_2} = 3,225 \cdot 10^{-5}$ gegenüber dem genauesten Wert von $2,774 \cdot 10^{-5}$ [57]. Durch die wenig genauen verwendeten Wellenfunktionen läßt sich die Abweichung von 15 bis 20% erklären. Wichtiger ist, daß diese Methode einfach genug ist und sich auch bei komplizierteren Fällen zur Anwendung eignet, wo eine derartige Genauigkeit schon sehr wertvoll ist. Zwischen den Protonenabschirmkonstanten in Halogenwasserstoffen und den Elektronegativitäten der Halogene wurden experimentell Beziehungen gefunden. Diese Beziehungen legen die Ansicht nahe, daß die Protonenabschirmkonstante in diesem Falle von der Elektronenladung um das Proton und von der Ladungsüberlappung zwischen dem H und dem benachbarten Atom abhängt. Dadurch muß es möglich sein, die Abschirmkonstante mit ziemlich groben Wellenfunktionen zu berechnen, durch die nur ein Gesichtspunkt des Moleküls, nämlich die Verteilung der Ladung auf das Wasserstoff- und Halogenatom genau ausgedrückt wird. Wir verwenden z. B. für das HF-Molekül als Wellenfunktion die richtig antisymmetrisierte Form des folgenden Produktes

$$F = 1s_F(1) 1s_F(2) t_{1F}(3) t_{1F}(4) t_{2F}(5) t_{2F}(6) \cdot t_{3F}(7) t_{3F}(8) u_F(9) u_F(10),$$

$$u_F = (1 + 2\lambda_F \Delta_F + \lambda_F^2)^{-\frac{1}{2}} (s_H + \lambda_F t_{4F}), \quad (42)$$

$$t_{4F} = \frac{1}{2} (2s_F) + \frac{\sqrt{3}}{2} (2p_{zF}). \quad (43)$$

Die $1s_F$ $2s_F$ sind die Atomeigenfunktionen des F-Atoms, die t_{iF} sind hybridisierte (sp^3) Eigenfunktionen. t_{4F} ist dabei vom F zum H Kern gerichtet. Δ_F ist das Überlappungsintegral zwischen s_H und t_{4F} . λ_F ist ein Ladungsverteilungsparameter, von dessen Wahl es abhängt, ob die Wellenfunktion die Ladungsverteilung zwischen dem H und dem F-Atom richtig wiedergibt. HAMEKA berechnete die auftretenden Integrale numerisch mit den Hartree-Atomeigenfunktionen der negativen Halogenione. Um λ zu bestimmen, berechnete er als erstes die Dipolmomente der Moleküle und wählte λ so, daß die berechneten Werte mit den experimentellen Dipolmomenten übereinstimmten. Es ergaben sich damit

$$\lambda_F = 1,5440, \quad \lambda_{Cl} = 0,7127, \quad \lambda_{Br} = 0,4904, \quad \lambda_J = 0,2970. \quad (44)$$

Mit Hilfe dieser Werte, der obigen Wellenfunktionen und der Wellenfunktionen einiger angeregter Zustände berechnete HAMEKA die Protonenabschirmkonstanten der Halogenwasserstoffe.

	$10^5 \delta_1$	$10^5 \delta_2$	$10^5 \delta$	$10^5 \delta_{\text{exp}} [113]$
HF	3,468	-0,682	2,79	2,78
HCl	3,826	-0,420	3,41	3,08
HBr	4,034	-0,317	3,72	3,47
HJ	4,343	-0,166	4,18	3,46

Bei δ_{HF} ist der experimentelle Wert um $0,2 \cdot 10^{-5}$ unsicher. Die Abschirmkonstanten stimmen mit einer Genauigkeit von 10% mit den experimentellen Werten überein. Es ist überraschend, daß die Übereinstimmung besser ist als im Falle des H_2 -Moleküls.

4. Die Berechnung der Abschirmkonstanten mit Hilfe von LCAO und VB-Moleküleigenfunktionen nach ALEXANDROV

Um die Schwierigkeiten, die mit der Ramseyschen Formel verbunden sind, zu umgehen, entwickelte ALEXANDROV [2, 3, 4] mit Hilfe der Störungstheorie ein anderes Verfahren zur Berechnung von δ . Dieses Verfahren eignet sich besonders in den Fällen, wo schon solche Wellenfunktionen des Moleküls vorhanden sind, wie die LCAO-Näherung der Moleküleigenfunktionen oder Eigenfunktionen nach der Methode der Valenzbindungen. Wir schreiben den Hamiltonoperator in der Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i^H + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i^\mu \right)^2 + V'. \quad (45)$$

V' ist die potentielle Energie der Kerne und Elektronen und \mathbf{A}_i^H und \mathbf{A}_i^μ sind die Vektorpotentiale am Ort des Elektrons i . Wir formen (45) um in

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \frac{e}{mc} \sum_i \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i^H \right) \cdot \mathbf{A}_i^\mu + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}_i^{\mu 2}, \quad (46)$$

$$\hat{H}'_0 = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i^H \right)^2 + V'. \quad (47)$$

Die Glieder mit \mathbf{A}_i^μ und $\mathbf{A}_i^{\mu 2}$ in (46) werden als Störung betrachtet. Da \mathbf{H} in \hat{H}'_0 enthalten ist, hängen auch die Eigenfunktionen Ψ_n von \hat{H}'_0 von \mathbf{H} ab. Wir entwickeln Ψ_n in eine Reihe nach Potenzen von $|\mathbf{H}| = H$

$$\Psi_n = \sum_{q=0}^{\infty} |\mathbf{H}|^q \Psi_n^{(q)}. \quad (48)$$

Damit können wir schon den Ausdruck δ_λ , den wir mit Hilfe der Störungstheorie I. Ordnung erhalten, niederschreiben

$$\begin{aligned} \delta_\lambda = & \frac{1}{\mu |\mathbf{H}|} \left[\frac{e^2}{mc^2} \left\langle \Psi_n^{(0)} \left| \sum_i \mathbf{A}_i^H \cdot \mathbf{A}_i^\mu \right| \Psi_n^{(0)} \right\rangle_\lambda + \right. \\ & \left. + \frac{e |\mathbf{H}|}{mc} \left\langle \Psi_n^{(0)} \left| \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i^\mu \right| \Psi_n^{(1)} \right\rangle_\lambda + \frac{e |\mathbf{H}|}{mc} \left\langle \Psi_n^{(1)} \left| \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i^\mu \right| \Psi_n^{(0)} \right\rangle_\lambda \right]. \quad (49) \end{aligned}$$

λ bestimmt wieder die Lage des Moleküls im äußeren Feld. In einem Koordinatensystem, dessen Achsen fest mit dem Molekül verbunden sind, hängen natürlich \mathbf{A}_i^μ , \mathbf{A}_i^H und $\Psi_n^{(1)}$ von λ ab. Um die Mitteilung über alle Richtungen durchzuführen, müssen wir also erst $\Psi_n^{(1)}$ bestimmen.

Wir bestimmen jetzt die Eigenfunktionen des Operators \hat{H}_0' (47) bis zu Gliedern I. Ordnung in $|\mathbf{H}|$. Dazu ersetzen wir als erstes \hat{H}_0' durch den Einelektronenoperator

$$\hat{H}_0' = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}^H \right)^2 + V_{\text{eff}}. \quad (50)$$

V_{eff} ist das Potential des effektiven Feldes, in dem sich das Elektron bewegt:

$$V_{\text{eff}} = \sum_B U_B(r_B) + V. \quad (51)$$

$U_B(r_B)$ ist der kugelsymmetrische Teil von V_{eff} um das Atom B und V wird durch (51) definiert. Wir suchen die Eigenfunktionen Ψ_n von (50) in Form einer Linearkombination von Atomeigenfunktionen

$$\Psi_n = \sum_B \sum_k c_{Bk}^n \Phi_{Bk}, \quad (52)$$

wobei Φ_{Bk} eine Lösung der Gleichung ist

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}^H \right)^2 + U_B(r_B) \right] \Phi_{Bk} = E_{Bk} \Phi_{Bk}. \quad (53)$$

Wenn wir die Φ_{Bk} haben, können wir die c_{Bk}^n durch Lösung der Säkulargleichung bestimmen. Da wir auch die Φ_{Bk} nur bis auf Glieder I. Ordnung in \mathbf{H} brauchen, können wir (53) vereinfachen zu

$$\left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{e}{mc} \mathbf{A}^H \cdot \mathbf{p} + U_B \right] \Phi_{Bk} = E_{Bk} \Phi_{Bk}. \quad (54)$$

Ersetzt man \mathbf{A}^H durch $\mathbf{A}^H + \text{grad } f$, dann geht Φ_{Bk} in $\Phi_{Bk} \cdot \exp(-ief/\hbar c)$ über, daraus ist die Lösung von (54) leicht zu finden

$$\Phi_{Bk} = \Phi_{Bk}^0 \exp \left[-\frac{ieH}{2\hbar c} (y X_B - x Y_B) \right], \quad E_{Bk} = E_{Bk}^0 - \frac{e\hbar \mathbf{H}}{mc} M_{Bk}. \quad (55)$$

Dabei sind X_B und Y_B die Koordinaten des Kerns B im xyz -System, in dem die z -Achse mit der Richtung von \mathbf{H} zusammenfällt. Φ_{Bk}^0 ist die Eigenfunktion der Operatoren $\hat{H}_B = -\hbar^2/2m \nabla_B^2 + U_B$ und $\hat{m}_{zB} = -i\hbar(x_B \partial/\partial y_B - y_B \partial/\partial x_B)$. Der Ursprung der Koordinaten $x_B y_B z_B$ liegt am Ort des Kerns B und sie sind parallel zu den xyz . E_{Bk}^0 und M_{Bk} sind die Eigenwerte der Operatoren \hat{H}_B und $m_{zB} \cdot \mathbf{A}^H$ verwenden wir in der Form $\mathbf{A}^H = H/2(-y, x, 0)$. In der Säkulargleichung zur Bestimmung der c_{Bk}^n stehen die Matricelemente $(\hat{H}_0)_{Bk B'k'}$ und $S_{Bk B'k'} = \int \Phi_{Bk}^* \Phi_{B'k'} d\tau$.

Bis zu Gliedern der Ordnung H finden wir

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0)_{Bk B'k'} &= \int \left(E_{B'k'}^0 + \sum_{B'' \neq B'} U_{B''} + V \right) \Phi_{Bk}^* \Phi_{B'k'}^0 d\tau - \\ &- H \int \left\{ \frac{ie}{2\hbar c} (y X_{BB'} - x Y_{BB'}) \left(E_{B'k'}^0 + \sum_{B'' \neq B'} U_{B''} + V \right) - \right. \\ &\left. - \frac{e\hbar}{2mc} M_{B'k'} \right\} \Phi_{Bk}^* \Phi_{B'k'}^0 d\tau, \end{aligned} \quad (56)$$

$$S_{Bk B'k'} = \int \left[1 - \frac{ieH}{2\hbar c} (y X_{BB'} - x Y_{BB'}) \right] \Phi_{Bk}^0 \Phi_{B'k'}^0 d\tau. \quad (57)$$

Dabei ist $X_{BB'} = X_B - X_{B'}$, $Y_{BB'} = Y_B - Y_{B'}$. Wenn wir die c_{Bk}'' bestimmen, erhalten wir Ψ_n in der Form $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + H \Psi_n^{(1)}$. Damit können wir δ_λ in (49) berechnen, und nach Mittelung über alle Richtungen λ erhalten wir δ . Wenn man so vorgeht, erfordert also die Berechnung von δ denselben Aufwand wie die Bestimmung der Wellenfunktion nach der Methode der Moleküleigenfunktionen.

Mit diesem Verfahren kann man einfache Probleme schon lösen, z. B. berechnete ALEXANDROV damit die Abschirmkonstante des H_2 . Aber um auch Abschätzungen der Abschirmkonstanten von komplizierteren Molekülen durchführen zu können, muß die Methode noch vereinfacht werden. Dies geschieht insbesondere so, daß schon berechnete LCAO oder VB-Eigenfunktionen zur Berechnung von δ verwendet werden können.

Ψ_0 sei eine Wellenfunktion des Moleküls in Abwesenheit des Magnetfeldes, sie sei z. B. mit Hilfe der Moleküleigenfunktionen Ψ_0^j zusammengesetzt

$$\Psi_0 = \prod_i \Psi_0^j, \quad (58)$$

und jedes Ψ_0^j sei als Linearkombination von Atomeigenfunktionen ausgedrückt

$$\Psi_0^j = \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}. \quad (59)$$

Der Index a bezeichnet das Atom und der Index q die Atomeigenfunktionen. Wenn das Magnetfeld \mathbf{H} mit dem Vektorpotential $\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{H} \times \mathbf{r})$ auftritt, wird aus den Atomeigenfunktionen (genau bis zu Gliedern I. Ordnung in H)

$$\varphi_{aq} = \varphi_{aq}^0 \exp \left[\frac{ie}{2\hbar c} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{R}_a) \right]. \quad (60)$$

Dabei ist \mathbf{R}_a der Abstand des Koordinatenursprungs vom Kern des Atoms a . Wir betrachten jetzt die Funktion $\Psi = \prod_j \Psi^j$ mit

$$\Psi^j = \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}^0 \exp \left[\gamma_a \frac{ie}{2\hbar c} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{R}_a) \right]. \quad (61)$$

Dabei sind die γ_a Variationsparameter. Die γ_a müssen allerdings in der Nähe von 1 liegen. Deshalb können wir in guter Näherung annehmen, daß die Wellenfunktion des Moleküls in Anwesenheit des Feldes \mathbf{H} aus Moleküleigenfunktionen der Form besteht

$$\Psi^j = \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}, \quad (62)$$

oder auch eine VB-Funktion ist, in der an Stelle der Funktionen $\varphi_{aq}^0(j)$ die Funktionen (60) stehen.

Es läßt sich zeigen, daß die mit derartigen genäherten Funktionen bestimmten Mittelwerte physikalischer Größen nicht von der Wahl des Ursprungs des Vektorpotentials abhängen.

Wir benötigen nur die beiden ersten Glieder der Entwicklung der Wellenfunktion nach \mathbf{H}

$$\Psi^j = \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}^0 + \frac{ie\mathbf{H}}{2\hbar c} \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}^0 (\mathbf{r} \times \mathbf{R}_a). \quad (63)$$

Damit finden wir schließlich für den Abschirmtensor

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\beta} = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \left\langle \Psi_0^j \left| \frac{r_j^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{j\alpha} r_{j\beta}}{r_j^3} \right| \Psi_0^j \right\rangle - \\ & - \frac{ie^2}{mc^2} \sum_j \left\langle \sum_{aq} c_{aq}^j \varphi_{aq}^0 Q_{aa}^j \left| \frac{M_{j\beta}}{r_j^3} \right| \Psi_0^j \right\rangle. \end{aligned} \quad (64)$$

Dabei ist $Q_{aa}^j = (\mathbf{r}_j \times \mathbf{R}_a)_a$, $\hbar \mathbf{M}_j = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}_j)$. Weiter ist vorausgesetzt, daß die Ψ_0^j reelle Funktionen sind. δ bestimmt sich aus (64) einfach als $\delta = \frac{1}{3} \sum \delta_{\alpha\alpha}$.

Wir nehmen an, daß der Koordinatenursprung im abgeschirmten Kern liegt. Das Vektorpotential soll immer $\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{H} \times \mathbf{r})$ sein.

Damit sind beide Glieder in (64) auch eindeutig festgelegt. Das erste Glied $\delta_{\alpha\beta}^d$ stimmt mit dem diamagnetischen Glied der Ramseyschen Formel überein, wenn dort die Funktion Ψ_0 verwendet wird. Wir sind aber insbesondere daran interessiert, einen Ausdruck zur Abschätzung des zweiten Gliedes zu finden, das mit dem paramagnetischen Term II. Ordnung $\delta_{\alpha\beta}^p$ der Ramseyschen Formel übereinstimmt.

Für Moleküleigenfunktionen aus atomaren (auch hybridisierten) Eigenfunktionen zweier Atome wird, wenn a der abgeschirmte Kern und R der Kernabstand ist, $Q_{aa} = 0$, $Q_{bx} = yR$, $Q_{by} = xR$, $Q_{bz} = 0$. Wir erhalten für σ -Bindung

$$\delta_{xx}^p = \delta_{yy}^p = - \frac{ie^2 R}{mc^2} \left\langle c_b \varphi_c^0 \left| \frac{y M_x}{r_a^3} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad \delta_{zz} = 0. \quad (65)$$

Für VB-Eigenfunktionen erhalten wir keinen (65) analogen Ausdruck für $\delta_{\alpha\beta}^p$. Man kann jedoch für eine kovalente Zweielektronenbindung mit der Wellenfunktion

$$\Psi = (2 + 2S^2)^{-\frac{1}{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)], \quad S = \langle \varphi_a^0 | \varphi_b^0 \rangle \quad (66)$$

einen (65) analogen Ausdruck erhalten. ALEXANDROV gibt die Formel an

$$\begin{aligned} \delta = & \frac{e^2}{3mc^2} \frac{1}{N} \left[\int \frac{1}{r_a} (\varphi_a^{02} + 2\kappa \varphi_a^0 \varphi_b^0 + \varphi_b^{02}) d\tau + \right. \\ & \left. + R \frac{\partial}{\partial R} \int \frac{\varphi_b^{02}}{r_a} d\tau + k \frac{iR}{2} \int \varphi_b^0 \frac{x M_y - y M_x}{r_a^3} \varphi_a^0 d\tau \right]. \end{aligned} \quad (67)$$

Dabei sind $N = 1 + S$, $k = \kappa = 1$ bei Moleküleigenfunktionen und $k = 2S$, $\kappa = S$, $N = 1 + S^2$ bei VB-Eigenfunktionen. Das erste Glied in der Klammer ist δ^d , die beiden folgenden sind δ^p .

Mit Hilfe von (67) berechnete ALEXANDROV δ^p für H_2 mit verschiedenen Funktionen Ψ_0 bei $R = 1,4$ At. E. Er verwendet $\varphi_a^0 = \xi(1 - cZ_a) \cdot \exp(-\alpha r_a)$.

ξ ist eine Normierungskonstante. Das Glied $cZ \exp(-\alpha r)$ beeinflusste die Resultate bei $c \approx 0,1$ nicht, deshalb sind die Resultate für $c = 0$ angegeben.

	$\alpha = 1,00$	$\alpha = 1,17$	$\alpha = 1,19$
Moleküleigenfunktionen $-10^5 \delta^p$	0,38	0,48	0,49
VB $-10^5 \delta^p$	0,43	0,55	0,56

Für Moleküleigenfunktionen mit $\alpha = 1,17$ führte er eine Variation des Parameters γ_b durch. γ_b ergab sich zu 1,1, also wirklich nahe bei 1. Damit erhielt er $\delta^p = -0,53 \cdot 10^{-5}$.

ALEXANDROV berechnete ebenfalls δ für Protonen in der Bindung C—H für verschiedene Hybridisierungszustände des C-Atoms. Mit Slater-Funktionen und $R = 1,08 \text{ \AA}$ ergab sich

	sp^3		sp^2		sp	
	$10^5 \delta$	$-10^5 \delta^p$	$10^5 \delta$	$-10^5 \delta^p$	$10^5 \delta$	$-10^5 \delta^p$
Moleküleigenfunktionen	2,32	0,71	2,37	0,70	2,35	0,74
VB	2,22	0,82	2,27	0,80	2,24	0,84
exp.	2,92	(CH ₄)	2,57	(C ₂ H ₄)	2,86	(C ₂ H ₂)

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Abschirmkonstanten bei Protonen nicht allein durch die Elektronendichte um das Proton erklärt werden können, sondern daß der Einfluß entfernter Protonen im Molekül mit berücksichtigt werden muß.

5. Weitreichende Abschirmungen und der Zusammenhang der Abschirmkonstanten mit der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität

Aus der Ramseyschen Formel für die Abschirmkonstante, in der Glieder mit $1/r$ und $1/r^3$ enthalten sind, ersieht man, daß die Elektronen, die sich eng am betrachteten Kern befinden, die Hauptbeiträge der Abschirmung liefern.

Im Fall der Protonenabschirmungen in organischen Molekülen genügt eine derartige Betrachtung nicht. Infolge der geringen Kernladung und der damit verbundenen geringen Elektronendichte in der Nähe der Protonen ist das davon herrührende Abschirmfeld relativ klein. Der Gesamtbereich der chemischen Protonenverschiebungen ist etwa $10 \cdot 10^{-6}$, schwerere Kerne zeigen dagegen chemische Verschiebungen, die 10^2 - bis 10^3 mal größer sein können. Man muß infolgedessen die Möglichkeit berücksichtigen, daß große Anhäufungen von Elektronen, die in relativ weit von dem betrachteten Proton entfernten Molekülgruppen auftreten, ebenfalls wichtige Beiträge zur Protonenabschirmkonstanten liefern. McCONNELL [74] leitete aus den Ramseyschen Formeln einen Ausdruck für derartige weitreichende Abschirmungen her. Unter „weitreichend“ (*long range*) sei verstanden, daß das Abschirmfeld nicht von Elektronen herrührt, die zu dem Proton oder der chemischen Bindung, in der sich das Proton befindet, gehören.

Wir berechnen jetzt den Beitrag zum Abschirmtensor δ_N , der von der speziellen Elektronengruppe G in dem den Kern N enthaltenden Molekül herrührt, δ_N^G . Die Wellenfunktionen der Elektronen von G sollen in einem Gebiet mit einer Bindungslänge Abstand von N verschwindende Amplitude haben. Mit $|nG\rangle$

werden die Eigenfunktionen der Elektronen in G bezeichnet. Dann ist der Beitrag dieser Elektronen zu δ

$$\begin{aligned} \delta_N^G = & \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0G \left| \sum_j \left(\frac{\mathbf{E}r_j^{02} - \mathbf{r}_j^0 \mathbf{r}_j^0}{r_j^{03}} \right) \right| 0G \right\rangle - \\ & - 2 \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left[\left\langle 0G \left| \sum_j \frac{\mathbf{m}_j^0}{r_j^{03}} \right| nG \right\rangle \left\langle nG \left| \sum_j \mathbf{m}_j^0 \right| 0G \right\rangle + \right. \\ & \left. + \left\langle nG \left| \sum_j \frac{\mathbf{m}_j^0}{r_j^{03}} \right| 0G \right\rangle \left\langle 0G \left| \sum_j \mathbf{m}_j^0 \right| nG \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (68)$$

Wir suchen einen neuen Ursprung 0_G irgendwo innerhalb von G . Die Vektoren und Vektoroperatoren transformieren sich mit Hilfe der Substitution

$$\mathbf{r}_j^0 = \mathbf{r}_j + \mathbf{R}, \quad (69)$$

$$\mathbf{m}_j^0 = \mathbf{m}_j - \frac{e}{2mc} (\mathbf{R} \times \mathbf{p}_j). \quad (70)$$

Dabei sind \mathbf{r}_j , \mathbf{m}_j Ortsvektor und Drehimpuls des Elektrons j bezüglich des Ursprungs 0_G , und \mathbf{R} ist der Vektor von 0_N zu 0_G . \mathbf{p}_j ist der Impuls des Elektrons j . Unter weitreichender Abschirmung verstehen wir weiter, daß für die Gruppe G folgende Entwicklung in guter Näherung gilt

$$\frac{1}{r_j^{03}} = \frac{1}{R^3} + \frac{3(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})}{R^5} - \frac{2}{3} \frac{r_j^2}{R^5} + \frac{15}{2} \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{R})^2}{R^7}. \quad (71)$$

Setzen wir (71) in (68) ein, finden wir, daß die Koeffizienten zu R^{-1} und R^{-2} immer Null sind, wo wir auch den Ursprung 0_G hinlegen. Der größte nicht verschwindende Term ist der magnetische Dipolterm, der mit R^{-3} geht. Wir erhalten das Resultat

$$\delta_N^G = \frac{1}{L_0} \left[\frac{\chi^G}{R^3} - 3 \frac{\chi^G \cdot \mathbf{R} \mathbf{R}}{R^5} \right]. \quad (72)$$

Dabei ist L_0 die LOSCHMIDTSche Zahl und χ der Tensor der molaren magnetischen Suszeptibilität

$$\begin{aligned} \chi^G = & -\frac{1}{2} L_0 \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0G \left| \sum_j (\mathbf{E}r_j^2 - \mathbf{r}_j \mathbf{r}_j) \right| 0G \right\rangle + \\ & + L_0 \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left\{ \left\langle 0G \left| \sum_j \mathbf{m}_j \right| nG \right\rangle \left\langle nG \left| \sum_j \mathbf{m}_j \right| 0G \right\rangle + \right. \\ & \left. + \left\langle nG \left| \sum_j \mathbf{m}_j \right| 0G \right\rangle \left\langle 0G \left| \sum_j \mathbf{m}_j \right| nG \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (73)$$

Aus (73) und (72) sehen wir, daß das magnetische Abschirmfeld, das auf den Kern N wirkt, $-\mathbf{H}_0 \cdot \delta_N^G$, einfach ein Dipolfeld ist, das von dem magnetischen Moment $\mu = L_0^{-1} \mathbf{H}_0 \cdot \chi^G$ herrührt, das in G durch das äußere Feld erzeugt wird.

Hat G axiale Symmetrie, können wir das Mittel über alle Orientierungen bilden und erhalten

$$\delta_N^G = \frac{\Delta \chi^G}{3R^3 L_0} (1 - 3 \cos^2 \gamma), \quad (74)$$

dabei ist $\Delta \chi^G = \chi_{||}^G - \chi_{\perp}^G$ die Anisotropie der molaren Suszeptibilität der Gruppe G . γ ist der Winkel zwischen R und der Symmetrieachse der Gruppe G . Der Strich bedeutet Mittelung über alle möglichen inneren Bewegungen des Moleküls, die eine zeitliche Änderung von γ hervorrufen.

Die Gleichung (74) ist natürlich wegen der Proportionalität zur diamagnetischen Anisotropie der Gruppe G , die wohl für die meisten Molekülgruppen nicht bekannt ist, schwer anwendbar. Man kann aber mit Hilfe von (74) auch das halb-klassische Modell von POPLÉ [93] zur Berechnung der Abschirmkonstanten von aromatischen Kohlenwasserstoffen herleiten, auf das wir in einem späteren Abschnitt noch eingehen.

NARASIMHAN und ROGERS [83], [84] berechneten z. B. mit Hilfe dieser Formel aus den Abschirmkonstanten von Dimethylformamid und Formamid die diamagnetische Anisotropie der $C=O$ -Bindung. Weiterhin wandten sie die Formel zur Berechnung der chemischen Verschiebung des Propanmoleküls an. Man kann auch die relativen chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen der Keto- und Enolform von Verbindungen wie Acetylacetone, die Keto-Enol Tautomerie zeigen, mit diesem Modell erklären.

D. Die Variationsberechnung der Abschirmkonstanten

1. Die Variationsberechnung der Protonenabschirmkonstanten im H_2 Molekül

Variationsverfahren werden angewandt, wenn man an sehr genauen Resultaten interessiert ist. ISHIGURO und KOIDE [57] veröffentlichten ein RITZsches Variationsverfahren zur Berechnung der Protonenabschirmkonstanten des Wasserstoffmoleküls.

Sie verwandten ein Koordinatensystem $\xi \eta \zeta$, in dem die Molekülachse mit der ζ -Achse zusammenfällt, und das sich mit dem Molekül bewegt (Bild 2). Es wird der Hamiltonoperator des Moleküls in der folgenden Form verwendet

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + H \hat{H}^{(1)} + \mu \hat{H}^{(2)} + m_J \hat{H}^{(3)} + H \mu \hat{H}^{(5)}. \quad (75)$$

Dabei sind in diesem Koordinatensystem

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_j^2} \right) + V. \quad (76)$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \left\{ \sin \theta \left(\zeta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} - \xi_j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \right) + \right. \\ \left. + \cos \theta \left(\xi_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - \eta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} \right) \right\}, \quad (77)$$

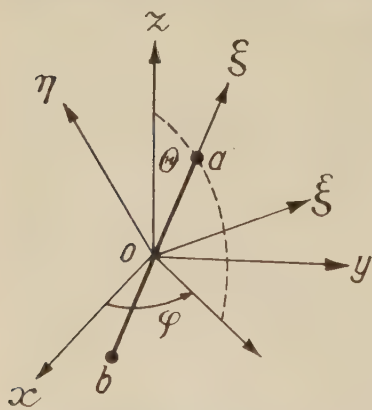


Bild 2. Gegenseitige Lage von festen und bewegten Koordinaten. a und b sind die Kerne. Die ξ -Achse liegt in der xy -Ebene

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(2)} = & \frac{e\hbar}{2mc i} \sum_j \left[\left\{ 2 \sin \Theta \left(\zeta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} - \xi_j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \right) + \right. \right. \\ & + 2 \cos \Theta \left(\xi_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - \eta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} \right) \left. \right\} \left(\frac{1}{r_{aj}^3} + \frac{1}{r_{bj}^3} \right) - \\ & \left. - R \sin \Theta \left(\frac{1}{r_{aj}^3} - \frac{1}{r_{bj}^3} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \right].\end{aligned}\quad (78)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(3)} = & -\frac{2\hbar^2}{iMR^2 \sin^2 \Theta} \sum_j \left\{ \sin \Theta \left(\zeta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} - \xi_j \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \right) + \right. \\ & \left. + \cos \Theta \left(\xi_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - \eta_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} \right) \right\},\end{aligned}\quad (79)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(5)} = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \left[\{ \xi_j^2 + (\eta_j \cos \Theta - \zeta_j \sin \Theta)^2 \} \left(\frac{1}{r_{aj}^3} + \frac{1}{r_{bj}^3} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{R}{2} \sin \Theta (\zeta_j \sin \Theta - \eta_j \cos \Theta) \left(\frac{1}{r_{aj}^3} - \frac{1}{r_{bj}^3} \right) \right].\end{aligned}\quad (80)$$

Die Elektronenwellenfunktion des Grundzustands des freien Moleküls, die Eigenfunktion von $\hat{H}^{(0)}$, $\Psi_0 = \sum_i a_i \Theta_i$, hat die Symmetrie ${}^1\Sigma_g^+$. Durch die Störung verliert sie diese Symmetrie, kann aber bei kleinen Störungen wie folgt ausgedrückt werden

$$\Psi = \sum_i a_i \Theta_i + H \sum_k b_k \varphi_k + \mu \sum_l c_l \psi_l + m_J \sum_n d_n \chi_n + \dots \quad (81)$$

Dabei haben die Θ die Symmetrie ${}^1\Sigma_g^+$, und φ_k , ψ_l , χ_n haben andere Symmetrien. Das Variationsverfahren liefert

$$\varphi_k = \psi_l = \chi_n, \quad (82)$$

und für die Abschirmkonstante ergibt sich schließlich

$$\delta = \frac{1}{2} \sum a_i^0 a_j^0 \hat{H}_{ij}^{(5)} + \sin^2 \Theta \sum a_i^0 b_k' \hat{H}_{ik}^{(2)'} \quad (83)$$

Dabei sind die Größen wie folgt definiert

$$a_i = a_i^0 + H \mu a_i^{(2)} + \dots, \quad (84)$$

$$b_k' = \frac{b_k}{\sin \Theta}, \quad (85)$$

$$H^{(2)} = \sin \Theta \cdot H^{(2)'} + \cos \Theta \cdot H^{(2)''}. \quad (86)$$

Das Resultat hängt noch von R und Θ ab, während die beobachtbaren Werte Mittelwerte über R und Θ sind.

ISHIGURO und KOIDE verwendeten als ψ_0 die siebentermige Wellenfunktion von ISHIGURO [55]

$$\begin{aligned} \Psi_0 = & \frac{1}{2\pi} \exp(-\delta(\lambda_1 + \lambda_2)) [2a_1^0 + a_2^0(\mu_1^2 + \mu_2^2) + 2a_3^0\mu_1\mu_2 + \\ & + a_4^0(\lambda_1 + \lambda_2) + a_5^0(\lambda_1^2 + \lambda_2^2) + 2a_6^0\lambda_1\lambda_2\mu_1\mu_2 + 2a_7^0\varrho \cos(\Phi_1 - \Phi_2)]. \end{aligned} \quad (87)$$

Dabei sind $\lambda_j = (r_{aj} + r_{bj})/R$, $\mu_j = (r_{aj} - r_{bj})/R$ die elliptischen Koordinaten und der Elektronenabstand ist

$$\varrho = [(\lambda_1^2 - 1)(\lambda_2^2 - 1)(1 - \mu_1^2)(1 - \mu_2^2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (88)$$

$\delta = 0,75$, Φ_1 und Φ_2 sind die Azimutwinkel der beiden Elektronen. Als zusätzliche Funktionen werden die beiden folgenden verwandt

$$\begin{aligned} \varphi_1 = & \frac{1}{2\pi} \exp(-\delta(\lambda_1 + \lambda_2)) [\mu_1(\lambda_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \mu_1^2)^{\frac{1}{2}} \cos \Phi_1 + \\ & + \mu_2(\lambda_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \mu_2^2)^{\frac{1}{2}} \cos \Phi_2], \end{aligned} \quad (89)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 = & \frac{1}{2\pi} \exp(-\delta(\lambda_1 + \lambda_2)) [\mu_2(\lambda_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \mu_1^2)^{\frac{1}{2}} \cos \Phi_1 + \\ & + \mu_1(\lambda_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \mu_2^2)^{\frac{1}{2}} \cos \Phi_2]. \end{aligned} \quad (90)$$

Es wurden die Koeffizienten a_i^0 , b_k' und c_k' für $R = 1,3$; $1,4$ und $1,5$ At. E. berechnet und dann der Mittelwert von δ über den nullten Schwingungszustand des Moleküls gebildet, ähnlich wie dies von ISHIGURO, ARAI, MIZUSHIMA und KOTANI [56] bei der Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls getan wurde. Schließlich wurde auch noch die Mittelung über Θ durchgeführt. Die Rechnung ergab

$$\delta = 2,756 \cdot 10^{-5} (\text{H}_2), \quad \delta = 2,763 \cdot 10^{-5} (\text{D}_2). \quad (91)$$

ISHIGURO und KOIDE [57] erhielten weiterhin ebenfalls wie RAMSEY eine Formel, die es gestattet, den zweiten Term der Abschirmkonstanten mit Hilfe der experimentell meßbaren Spin-Rotations-Wechselwirkungskonstanten H_r zu bestimmen

$$\delta = \frac{1}{2} \sum a_i^0 a_j^0 \hat{H}_{ij}^{(5)} + \frac{\alpha^2 a_0 R^2}{\mu_N \cdot 4} \sin^2 \Theta \left(\frac{\mu_N}{R^3} - \frac{H_r}{2} \right). \quad (92)$$

Damit erhielten sie den Wert

$$\delta_{\text{H}_2} = 2,79 \cdot 10^{-5}. \quad (93)$$

Diese Werte müssen zur Zeit als die genauesten Ergebnisse für die Protonenabschirmkonstante im H_2 -Molekül angesehen werden.

2. Einfachere Variationsansätze

Es ist nicht möglich, mit einem derartig komplizierten Variationsverfahren wie dem obigen andere Moleküle außer H_2 zu behandeln. Es wurden deshalb noch andere Variationsverfahren entwickelt, die zwar einfacher sind und ungenauere Resultate liefern, aber dafür auch auf kompliziertere Moleküle anwendbar sind. Wir befassen uns mit einem derartigen Verfahren, das von KURITA und ITO [65, 58] stammt.

Wir schreiben den Hamiltonoperator für ein Elektron in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)}, \quad (94)$$

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad (95)$$

$$\hat{H}^{(1)} = -\left(\mathbf{H} + \frac{2\mu}{r^3}\right) M_z, \quad (96)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{e^2}{8mc^2} \left(\mathbf{H} + \frac{2\mu}{r^3}\right)^2 (x^2 + y^2), \quad (97)$$

$$M_z = \frac{ie\hbar}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right). \quad (98)$$

x und y sind die x - und y -Koordinaten des Elektrons mit der z -Achse in Richtung des äußeren Feldes und dem Ursprung am abgeschirmten Kern.

Um die magnetische Abschirmkonstante zu berechnen, muß man die Energie W eines jeden Elektrons in Anwesenheit von \mathbf{H} und μ berechnen. Wenn φ_0 und W_0 die Wellenfunktion und Energie des ungestörten Elektrons ist, $\hat{H}^0 \varphi_0 = W_0 \varphi_0$, dann wird die Wellenfunktion des gestörten Elektrons in der folgenden Form angenommen

$$\varphi = \varphi_0(1 + \lambda f(r)), \quad (99)$$

$$f(r) = g(r) + i\hbar(r). \quad (100)$$

g und \hbar sind reelle Funktionen der Koordinaten des Elektrons.

Der Variationsparameter, der \mathbf{H} und μ enthalten kann, wird so bestimmt, daß $W = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle / \langle \varphi | \varphi \rangle$ zum Minimum wird. Setzt man (100) in W ein, erhält man

$$W = A + B\lambda + C\lambda^2 + \dots \quad (101)$$

Mit $W \rightarrow \text{Min}$ wird

$$\lambda = -\frac{B}{2C} \quad (102)$$

und damit

$$W = A - \frac{B^2}{4C}. \quad (103)$$

Dabei wird

$$A = \langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle, \quad (104)$$

$$B = 2 \operatorname{Re} \langle f \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle - S A, \quad (105)$$

$$C = \langle f \varphi_0 | \hat{H} | f \varphi_0 \rangle - \langle f \varphi_0 | f \varphi_0 \rangle A - S B, \quad (106)$$

$$S = 2 \operatorname{Re} \langle f \varphi_0 | \varphi_0 \rangle. \quad (107)$$

Dies liefert

$$A = W_0 + \frac{e^2 H^2}{8 m c^2} \langle x^2 + y^2 \rangle + \frac{e^2 \mu H}{2 m c^2} \left\langle \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right\rangle, \quad (108)$$

$$B = \frac{e h}{2 m c} \left[H \left\langle x \frac{\partial h}{\partial y} - y \frac{\partial h}{\partial x} \right\rangle + 2 \mu \left\langle \frac{x}{r^3} \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{y}{r^3} \frac{\partial h}{\partial x} \right\rangle \right], \quad (109)$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2 m} \langle (\nabla g)^2 + (\nabla h)^2 \rangle. \quad (110)$$

Dabei wurde abgekürzt $\langle x^2 + y^2 \rangle = \langle \varphi_0 | x^2 + y^2 | \varphi_0 \rangle$. Es ergibt sich daraus schließlich

$$\begin{aligned} \delta_z = \frac{e^2}{2 m c^2} \left\langle \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right\rangle - \frac{e^2}{2 m c^2} \left[\left\langle x \frac{\partial h}{\partial y} - y \frac{\partial h}{\partial x} \right\rangle \times \right. \\ \left. \times \left\langle \frac{x}{r^3} \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{y}{r^3} \frac{\partial h}{\partial x} \right\rangle \right] / \langle (\nabla g)^2 + (\nabla h)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (111)$$

Der Index z bezeichnet die Richtung des äußeren Magnetfeldes. $g = 0$ ergibt ein Minimum der Energie. h wird angesetzt als

$$h = ax + by + cz. \quad (112)$$

Für ein Minimum der Energie wird $a : b : c = -\langle y \rangle : \langle x \rangle : 0$. Damit wird endlich

$$\delta_z = \frac{e^2}{2 m c^2} \sum_i \left[\left\langle \frac{x_i^2 + y_i^2}{r_i^3} \right\rangle - \langle x_i \rangle \left\langle \frac{x_i}{r_i^3} \right\rangle - \langle y_i \rangle \left\langle \frac{y_i}{r_i^3} \right\rangle \right], \quad (113)$$

und über alle Orientierungen gemittelt.

$$\delta = \frac{e^2}{3 m c^2} \sum_i \left[\left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle - \langle x_i \rangle \left\langle \frac{x_i}{r_i^3} \right\rangle - \langle y_i \rangle \left\langle \frac{y_i}{r_i^3} \right\rangle - \langle z_i \rangle \left\langle \frac{z_i}{r_i^3} \right\rangle \right]. \quad (114)$$

Ito [58] erhält mit Hilfe dieser Formel und der Wellenfunktion von COULSON [23] für H_2

$$\delta_{H_2} = 2,67 \cdot 10^{-5}. \quad (115)$$

Weiterhin kann er mit Formel (114) das Ringstrommodell für aromatische Kohlenwasserstoffe und eine Formel für weitreichende Abschirmungen herleiten.

Weitere Variationsverfahren zur Berechnung der Abschirmkonstanten stammen von MCGARVEY [78], der die Protonenabschirmkonstanten von H_2 und den

Halogenwasserstoffen berechnete, O'REILLY [89], der die Aluminiumabschirmkonstante im AlH_4^- -Ion berechnete, HORNIG und HIRSCHFELDER [49], DAS und BERSOHN [27] und STEPHEN [117]. DAS und BERSOHN erhielten für die Abschirmkonstante

$$\delta_{\perp}^d = \alpha^2 \left\langle \frac{z^2 + x^2}{r^3} \right\rangle, \quad \delta_{\parallel}^d = \alpha^2 \left\langle \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right\rangle,$$

$$\delta_{\perp}^p = -\alpha^2 \left[\frac{R}{2} \left\langle \frac{z}{r^3} \right\rangle + \left\{ \left\langle \frac{z^2 - x^2}{r^3} \right\rangle - \frac{R}{2} \left\langle \frac{z}{r^3} \right\rangle \right\} \frac{\langle z^2 - x^2 \rangle}{\langle z^2 + x^2 \rangle} \right]$$

Für

$$\delta = \frac{1}{3} (2\delta_{\perp}^d + 2\delta_{\perp}^p + \delta_{\parallel}^d)$$

ergeben sich mit einigen Wellenfunktionen die nachstehend angeführten Werte:

Wellenfunktion	δ_{\perp}^d	δ_{\parallel}^d	δ_{\perp}^p	δ
HEITLER-LONDON	3,03	2,45	-0,59	2,44
WANG	2,73	3,40	-0,75	2,46
WEINBAUM	2,77	3,46	-0,80	2,47
ROSEN	2,82	3,46	-0,91	2,45
COULSON (unabgeschirmt)	2,47	3,01	-0,75	2,27
COULSON (abgeschirmt)	2,85	3,54	-0,82	2,55
exp.			-0,95	2,62

E. Die Ringstrommethode

1. Die quantenmechanische Berechnung

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt eine große Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität auf. Auch die magnetische Abschirmkonstante z. B. der Ringprotonen ist ganz anders als bei nichtaromatischen Molekülen, bei denen die Elektronendichten in der Nähe der Protonen durchaus mit denen bei aromatischen Protonen verglichen werden können. Die große diamagnetische Anisotropie wurde schon 1936 von PAULING [91] durch Elektronenkreisströme um die aromatischen Ringe, die im π -Elektronensystem induziert sind, erklärt. Das klassische Modell PAULINGS wurde schon kurz darauf von LONDON [72] auch quantenmechanisch hergeleitet und verbessert. Mit Hilfe dieser Methode wurden seither die diamagnetischen Anisotropien der verschiedensten aromatischen Moleküle in guter Übereinstimmung mit den Experimenten berechnet.

POPLE [93] wies erstmals darauf hin, daß mit Hilfe dieser Methode auch die Abschirmkonstanten der aromatischen Moleküle erklärt werden können. BERNSTEIN, SCHNEIDER und POPLE [11] berechneten erstmals die Protonenabschirmkonstanten von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem sie einfach die Ringströme durch die damit verbundenen Dipolmomente im Zentrum der Ringe ersetzten. Damit konnten sie die auftretenden chemischen Verschiebungen, wenn auch nicht sehr genau, erklären.

Wir befassen uns als erstes mit der quantenmechanischen Theorie dieser Ringströme und der Abschirmkonstanten, wie sie von LONDON [72], POPLE [96] und McWEENY [79] gegeben wurde.

Die Moleküleigenfunktionen Ψ_i des π -Elektronensystems nehmen wir als Eigenfunktionen eines Eielektronen-Hamiltonoperators an. Dieser Operator hat die Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V. \quad (116)$$

Im elektrostatischen Potential V ist die abstoßende Wirkung der anderen Elektronen mit berücksichtigt. Das Vektorpotential für das äußere Magnetfeld $\mathbf{H} = H\mathbf{n}$ ist

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{H}) = -\frac{1}{2} (\mathbf{r} \times H\mathbf{n}). \quad (117)$$

\mathbf{r} ist dabei auf einen willkürlichen Ursprung bezogen. In Abwesenheit des Magnetfeldes können die Moleküleigenfunktionen als Linearkombinationen der $2p\pi$ -Atomeigenfunktionen $\Phi_i^{(0)}$ ausgedrückt werden (LCAO-Näherung). Dies ist in Anwesenheit des Magnetfeldes nicht möglich, weil eine Linearkombination nicht unabhängig vom Ursprung des Vektorpotentials ist. LONDON [72] drückte die Moleküleigenfunktionen Ψ_i als Linearkombination von modifizierten Atomeigenfunktionen aus

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} \exp \left(-\frac{2\pi ie}{hc} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{r} \right). \quad (118)$$

Dabei ist \mathbf{A}_i das Vektorpotential im Zentrum des Atoms i , $\mathbf{A}_i = -\frac{1}{2} (\mathbf{R}_i \times \mathbf{H})$. Wir haben damit

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \Phi_j. \quad (119)$$

Das Variationsverfahren für die Koeffizienten c_{ij} führt auf die Säkulargleichung

$$|\beta_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (120)$$

Die Nichtorthogonalitätsintegrale S_{ij} werden vernachlässigt. Weiter wird

$$\beta_{ij} = \int \exp \left[\frac{2\pi ie}{hc} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot \mathbf{r} \right] \Phi_i \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} (\mathbf{A} - \mathbf{A}_j) \right)^2 + V \right] \Phi_j d\tau. \quad (121)$$

Für $i = j$ wird der Exponentialfaktor 1, und \hat{H}_{ij} ist die durch das Magnetfeld modifizierte Energie, die mit den entsprechenden Atomeigenfunktionen verbunden ist. Wir wählen das Nullniveau der Energie so, daß diese Coulombintegrale, die einen gemeinsamen Wert α haben mögen, verschwinden. Die nichtdiagonalen Elemente zwischen Atomeigenfunktionen, die direkt aneinander gebunden sind, werden durch den Exponentialfaktor modifiziert. LONDON ersetzt \mathbf{r} durch den Wert am Mittelpunkt der Bindung

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2} (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j). \quad (122)$$

Schließlich lassen wir den Term $(\mathbf{A} - \mathbf{A}_j)$ weg und bekommen

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^0 \exp \left[\frac{\pi ie}{hc} (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_j) \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \right], \quad (123)$$

$$\beta_{ij}^0 = \int \Phi_i^* \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V \right) \Phi_j d\tau. \quad (124)$$

β_{ij}^0 sind die sogenannten Resonanzintegrale. Wir nehmen an, daß alle β_{ij}^0 einen gemeinsamen Wert β für alle C—C-Bindungen haben und messen die Energie in Einheiten von β . Damit wird aus der Säkulargleichung

$$|\beta_{ij} - x\beta\delta_{ij}| = 0 \quad (125)$$

mit den dimensionslosen Eigenwerten x .

β_{ij} läßt sich schreiben

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^0 \exp \left(\frac{2\pi i e}{h c} S_{ij} H \right). \quad (126)$$

Dabei ist S_{ij} die orientierte Fläche des durch den Ursprung ($A = 0$) und die Bindung $i - j$ gebildeten Dreiecks. Damit reduziert sich (125) auf die Form

$$p(x) = q_1(x) \cos 2\pi f_1 + q_2(x) \cos 2\pi f_2. \quad (127)$$

Dabei sind $p(x)$, $q(x) \dots$ Polynome in x und die $f_i = (e/hc) S_i H$ mit S_i als der Fläche eines geschlossenen Rings, der einen oder mehrere aromatische Ringe enthält. Sind f_i und S_i auf einfache Ringe bezogen, treten cos-Terme der Form auf $\cos(2\pi(f_1 + f_2))$ Durch Entwicklung bis zu Termen in H^2 erhalten wir

$$p(x) = 4\pi^2 \sum_{ij} Q_{ij}(x) f_i f_j. \quad (128)$$

Die Lösungen dieser Ordnung verhalten sich wie folgt zu denen bei $H = 0$

$$x^{(p)} = x_0^{(p)} + 4\pi^2 \sum_{ij} x_{ij}^{(p)} f_i f_j, \quad (129)$$

$$x_{ij}^{(p)} = Q_{ij}(x_0^{(p)})/p'(x_0^{(p)}). \quad (130)$$

Da $E^{(p)} = \alpha + x^{(p)}\beta$, wird die gesamte Störungsenergie

$$E_{\text{magn.}} = \sum_i (-\frac{1}{2}) M_i S_i \cdot H. \quad (131)$$

Mit n_p als Besetzungszahl der p -ten Eigenfunktion ergibt sich

$$M_i = -8\pi^2\beta \left(\frac{e^2}{h^2 c^2} \right) \sum_p^{\text{bes}} n_p \sum_j x_{ij}^{(p)} (S_j \cdot H). \quad (132)$$

Die potentielle Energie eines induzierten Dipols mit $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ ist $-\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$. Für eine homogene magnetische Doppelschicht der Stärke \mathbf{M} und einer vektoriellen Fläche \mathbf{S} ist sie $-\frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}$. Damit ist die magnetische Energie (131) identisch mit der potentiellen Energie einer Anzahl magnetischer Doppelschichten, einer für jeden Ring im Molekül, mit den durch (132) gegebenen Stärken. Da die Summe in (132) und β negativ sind, ist das induzierte Moment negativ, diamagnetisch, und die magnetische Doppelschicht für jeden Ring kann formal einem induzierten Strom $j_i = M_i/c$, der im Urzeigersinn um das angewandte Feld fließt, zugeordnet werden.

Man kann das gesamte induzierte Moment in einzelne Terme, die mit den verschiedenen Ringen verbunden sind, aufteilen. Dies liefert das sekundäre Feld in großen Abständen, wo nur das Gesamtmoment von Einfluß ist, ist aber nicht

genügend genau in der Nähe des Moleküls. In Wirklichkeit sind diese induzierten Ströme keine Linienströme und die induzierten magnetischen Doppelschichten sind nicht ganz homogen. Die grösste Näherung besteht in dem Ersetzen der Doppelschichten durch einen Dipol im Mittelpunkt der Ringe [93].

McWEENY [79] berechnete das induzierte Feld folgendermaßen: Er führte einen Punktdipol ein und berechnete die Kopplungsenergie zwischen ihm und der induzierten Stromverteilung des Moleküls. Der Dipol $\mathbf{m} = m\mathbf{n}$ werde in irgendeinem Punkt in der Ebene des Moleküls eingesetzt. Dieser Punkt wird als Ursprung gewählt. Dann wird das Vektorpotential an \mathbf{r}

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} H (\mathbf{r} \times \mathbf{n}) - m \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{n})}{r^3}. \quad (133)$$

Damit ergibt sich

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^0 \exp \left[2\pi i \frac{e}{\hbar c} S_{ij} \left(H + \frac{m}{R_i^3} + \frac{m}{R_j^3} \right) \right]. \quad (134)$$

Der in m lineare Term der Störungsenergie ist die geforderte Kopplungsenergie $-H'm$. McWEENY berechnet die Störungsenergie mit der Methode von COULSON und LONGUET-HIGGINS [24]. Er erhielt nach längerer Rechnung, auf die wir hier nicht eingehen können, das induzierte Feld

$$H' = 2\beta \left(\frac{2\pi e}{\hbar c} \right)^2 \frac{S^2 H}{a^3} \left[\sum_i J_i (-K(\mathbf{r}_i)) \right]. \quad (135)$$

Dabei ist S die Fläche des Benzolringes, a die Länge der C—C-Bindung in Benzol, J_i ein Stromdichtefaktor für den Ring i , der sich aus der Rechnung ergibt, z. B. $J_i = -1/9$ für Benzol. $-K(\mathbf{r}_i)$ ist eine Funktion, die sich ebenfalls aus der Rechnung ergibt, für relativ entfernte Punkte in der Ebene des Moleküls ergibt sich

$$-K(\mathbf{r}_i) = \frac{\mu}{r_i^3} \quad (136)$$

für Benzol, wobei $\mu = 1 + (9/8) 1/r^3 + (843/128) 1/r^4 - \dots$ (r in Einheiten von a). Eine derartige Formel erhielt auch ITO [58] mit Hilfe seines Variationsverfahrens für die Abschirmkonstante

$$\delta = -\frac{e^2}{2mc^2} \left[\frac{a^3}{R^3} + \frac{9}{8} \frac{a^4}{R^5} + \dots \right]. \quad (137)$$

2. Klassische Modelle

Hier ergibt sich schließlich auch die Näherung POPLES [93], die Punktdipolnäherung, wenn $(-K(\mathbf{r})) = 1/r^3$ gesetzt wird.

$$\delta = \frac{e^2 a^2}{2mc^2} \sum_i R_i^{-3}. \quad (138)$$

Diese Formel wurde mit rein klassischen Mitteln aus dem Paulingschen Ringstrommodell hergeleitet.

Das klassische Modell PAULINGS ist auch die Grundlage eines Verfahrens, das WAUGH und FESSENDEN [124] und JOHNSON und BOVEY [61] zur Berechnung der aromatischen Abschirmung verwandten. Sie gehen wie PAULING davon aus, daß der Strom I in einem Ring mit dem Radius gleich dem des Benzolrings a fließt. I berechnet sich klassisch aus der Präzessionsfrequenz

$$I = \frac{q w_L}{2\pi}, \quad w_L = \frac{e H_0}{2 m c}, \quad q = n e, \quad (139)$$

n ist dabei die Anzahl der π -Elektronen des Rings. In el. stat. Einh. ergibt sich

$$I = - \frac{n e^2 H_0}{4 \pi m c}. \quad (140)$$

Wir verwenden aber jetzt nicht die Dipolnäherung, sondern berechnen unmittelbar das Feld, das sich aus dem Ringstrom ergibt. In Zylinderkoordinaten, wobei wieder ϱ und z in Einheiten von a ausgedrückt sind, ergibt sich für die Komponente des Feldes senkrecht zur Ringebene

$$H_z = - \frac{2 I}{a [(1 + \varrho)^2 + z^2]^{1/2}} \left[K(k) + \frac{1 - \varrho^2 - z^2}{(1 - \varrho)^2 + z^2} E(k) \right]. \quad (141)$$

Der Modul k der vollständigen elliptischen Integrale ist

$$k^2 = \frac{4 \varrho}{(1 + \varrho)^2 + z^2}. \quad (142)$$

δ' soll die chemische Verschiebung zwischen den Benzolprotonen und den Protonen eines olefinischen Analogons mit derselben Hybridisierung der Eigenfunktionen sein, in dem aber kein Ringstrom fließt. Es ist $\delta' = H'_{\text{eff}}/H_0$ mit H'_{eff} als der mittleren Projektion von H_z auf das äußere Magnetfeld. Sowohl der Strom I als auch die mittlere Projektion von H_z auf H_0 verhalten sich wie der Kosinus des Winkels zwischen der Normalen des Rings und dem Feld H_0 . Wir erhalten

$$\delta' = \frac{n e^2}{6 \pi m c^2 a} \frac{1}{[(1 + \varrho)^2 + z^2]^{1/2}} \left[K(k) + \frac{1 - \varrho^2 - z^2}{[(1 - \varrho)^2 + z^2]} E(k) \right]. \quad (143)$$

Die von WAUGH und FESSENDEN [124] angegebene Beziehung muß noch mit $4\pi k$ multipliziert werden, um (143) zu erhalten. Die π -Elektronenwolken haben ihre maximale Dichte nicht in der Ebene der C-Atome, sondern in zwei Ringen oberhalb und unterhalb des Ringes. Der Abstand dieser beiden Ringe wurde empirisch bestimmt unter Verwendung der Gleichung (143) und des experimentellen Wertes von δ' , d. h. der Abstand $2p$ wurde so eingerichtet, daß der experimentelle und berechnete Wert von δ' übereinstimmt. Nach WAUGH und FESSENDEN [124] und TIERS ist $\delta' \approx 1,50 \cdot 10^{-6}$. Dies liefert $2p = 0,981 a = 1,28 \text{ \AA}$. In den Bildern 3 und 4 ist die von JOHNSON und BOVEY [61] berechnete δ' Verteilung gezeichnet. Es ist ersichtlich, daß es vom Ort des Protons relativ zum Ring abhängt, ob es diamagnetische oder paramagnetische Abschirmung erfährt. Die Kurve $\delta' = 0$ ist nahezu linear und trennt den diamagnetischen ($\delta' > 0$) und paramagnetischen ($\delta' < 0$) Bereich. Das diamagnetische Gebiet ist etwas größer als

Die $D(A - B)$ sind die entsprechenden Bindungsenergien. Diese Definition geht auf die beobachtete Tatsache zurück, daß die Energie einer Bindung $A - B$ im allgemeinen größer ist als der Mittelwert der Energien der Bindungen $A - A$ und $B - B$, und daß sich die Differenz Δ mit der Differenz der Elektronegativitäten vergrößert. Andere Definitionen stammen von MULLIKEN, MALONE und GORDY. Diese Definitionen sind aber alle auch noch größtenteils empirischer Natur, da noch keine befriedigende quantenmechanische Theorie der Elektronegativität vorliegt.

ALLRED und ROCHOW [6] stellten eine lineare Beziehung zwischen den Elektronegativitäten der Halogene und den Protonenabschirmkonstanten von halogensubstituierten Methanen fest. DAILEY und SHOOLERY [26] erhielten eine Beziehung zwischen der Elektronegativität und den relativen chemischen Verschiebungen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen in substituierten Äthanen.

$$\text{Elektronegativität} = 0,02315(\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}) + 1,71. \quad (146)$$

Bei niedrigen Werten der Elektronegativität z. B. bei vielen Metallen soll dabei die Konstante durch 2,10 ersetzt werden [84]. Durch derartige Beziehungen ist es möglich, die effektiven Elektronegativitäten von Molekülgruppen festzustellen. Die von DAILEY und SHOOLERY bestimmten effektiven Elektronegativitäten verschiedener Radikale sind aber teilweise durch ungenaue Messung der chemischen Verschiebungen fehlerhaft, da die Messungen der chemischen Verschiebungen in 50%igen Lösungen in Benzol durch Lösungseinflüsse verfälscht wurden [128].

2. Die Hammettschen σ -Werte

Die Hammettsche Gleichung, siehe JAFFÉ [59], stellt eine Beziehung für den Einfluß eines Substituenten R auf die Reaktivität eines Seitenzweiges einer Verbindung Y dar.



Sie lautet

$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right) = \sigma \cdot \rho, \quad (147)$$

wobei K und K_0 die Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen der substituierten und unsubstituierten Verbindung sind. σ ist eine für den Substituenten charakteristische Konstante, die von der Art und Stellung des Substituenten R abhängt. ρ ist eine Reaktionskonstante, die von der Reaktion, den Bedingungen unter denen sie verläuft und von der Art und Weise des Seitenzweiges Y abhängt. Die Gleichung (147) läßt sich für Substituenten in meta- und para-Stellungen am Benzolring aufstellen. Nach JAFFÉ ist die Gültigkeit der Gleichung (147) schon für über 200 Reaktionsreihen nachgewiesen. Die Hammettsche Gleichung ist im wesentlichen noch empirischer Natur.

GUTOWSKY und Mitarbeiter [40] zeigten erstmals, daß eine lineare Beziehung zwischen den Fluorabschirmkonstanten in substituierten Fluorbenzolen und den σ -Werten besteht, und zwar für meta- und para-Stellung.

$$\sigma_m = 1,69 \delta_m^F, \quad \sigma_p = 0,560 \delta_p^F + 0,271. \quad (148)$$

Die Abweichungen sind allerdings noch größer als die experimentellen Fehler der δ - und σ -Werte. MEYER und GUTOWSKY [80] bestimmten damit aus Messungen der Abschirmkonstanten eine Reihe noch nicht bekannter σ -Werte. TAFT [119] konnte eine wesentlich genauere Beziehung aufstellen. Er zerlegte den σ -Wert in zwei unabhängige Beiträge

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R. \quad (149)$$

Dabei ist σ_I der induktive Beitrag und σ_R der Resonanzbeitrag, die von der Elektronenanziehung oder Abstoßung durch den Substituenten durch das σ - oder π -Bindungssystem herrühren. Es zeigte sich, daß folgende Beziehungen gelten

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_I + 0,33 \sigma_R, & \sigma_p &= \sigma_I + \sigma_R, \\ \delta_m^F &= (0,583 \pm 0,026) \Sigma \sigma_I - 0,02 \\ \delta_p^F &= 0,583 \Sigma \sigma_I + (1,880 \pm 0,081) \Sigma \sigma_R - 0,08. \end{aligned} \quad (150)$$

Die Summen wurden geschrieben, um in der Gleichung den Fall disubstituierter Fluorbenzolderivate mit zu erfassen, da die Effekte der Substituenten im wesentlichen additiv sind.

G. Chemische Verschiebungen infolge zwischenmolekularer Wechselwirkungen in Flüssigkeiten

Bisher haben wir Abschirmkonstanten von Kernen in isolierten Molekülen betrachtet, wie sie z. B. in Gasen bei nicht zu hohen Drucken auftreten. Diese molekularen Abschirmkonstanten werden aber durch das Zusammenwirken der Moleküle in Flüssigkeiten, durch die Wechselwirkung von gelösten und Lösungsmittelmolekülen noch verändert.

$$\delta = \delta_0 + \delta_S + \delta_{HB} + \delta_a + \delta_w + \delta_E. \quad (151)$$

δ_0 ist dabei die molekulare Abschirmkonstante, δ_S der Beitrag infolge der Suszeptibilität des Mediums, in dem sich das Molekül befindet, δ_{HB} der Beitrag infolge der Wasserstoffbrückenbindung, δ_a kommt durch die Anisotropie der molekularen magnetischen Suszeptibilität der Lösungsmittelmoleküle zustande, δ_w rührt von dem Van der Waals-Kräften her und δ_E ist der Beitrag infolge des elektrischen Feldes, das infolge der Ladungsverteilung der benachbarten Lösungsmittelmoleküle auf das gelöste Molekül wirkt. Wir werden diese Effekte im einzelnen diskutieren. Über dieses Fragegebiet sind schon sehr viele Arbeiten erschienen, z. B. von BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER [19, 111, 112], STEPHEN [118], ALEXANDROV und SOKOLOV (5), HAMEKA [43, 44], BOTHNER-BY und GLICK [13, 14, 15], SCHNEIDER, BERNSTEIN und POPLÉ [113], MARSHALL und POPLÉ [73], DICKINSON [30] und anderen. Wir können nicht auf das gesamte vorliegende Material eingehen und werden uns im wesentlichen an die Arbeiten [19] und [5] halten.

1. Physikalische Lösungseffekte

a) Die Suszeptibilitätskorrektur

Das betrachtete Molekül befinde sich innerhalb eines kugelförmigen Hohlraumes, der klein gegen die Ausmessungen der Probe ist. Wenn ein äußeres Magnetfeld H angelegt wird, dann ist das Feld H_i innerhalb des Mediums gleichförmig und dem

äußeren Feld parallel, wenn die Probe kugel- oder zylinderförmig ist. Das Feld H_i hat die Größe

Kugel:
$$H_i = \frac{3}{\mu^* + 2} H = \frac{1}{1 + \frac{4}{3} \pi \chi_v} H, \quad (152)$$

Zylinder:
$$H_i = \frac{2}{\mu^* + 1} H = \frac{1}{1 + 2\pi \chi_v} H. \quad (153)$$

Dabei ist μ^* die magnetische Permeabilität des Mediums und $\chi_v = (1/4\pi) (\mu^* - 1)$ die Suszeptibilität. Das Feld innerhalb der betrachteten Hohlkugel ist

$$H_k = \frac{\mu^* + 2}{3} H_i = (1 + \frac{4}{3} \pi \chi_v) H_i. \quad (154)$$

Damit ergibt sich

Kugel:
$$\delta_s = 0, \quad (155)$$

Zylinder:
$$\delta_s = \frac{2}{3} \pi \chi_v. \quad (156)$$

Bei der Messung chemischer Verschiebungen in Flüssigkeiten mit Hilfe äußerer Standardisierung muß die Suszeptibilitätskorrektur angewandt werden, da sie in der Größenordnung 10^{-6} liegen kann. Bei Gasen unter nicht zu hohen Drucken ist diese Korrektur vernachlässigbar. BOTHNER-BY und GLICK [14] stellten experimentell fest, daß die Konstante $2\pi/3$ bei zylinderförmigen Proben durch 2,60 ersetzt werden muß, um genaue Resultate zu erhalten.

b) Die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der Lösungsmittelmoleküle

Aromatische Lösungsmittel erzeugen große positive zusätzliche chemische Verschiebungen bei den gelösten Molekülen. Dies wurde von BOTHNER-BY und GLICK durch die abgeplattete Form der aromatischen Moleküle und ihre große dia-

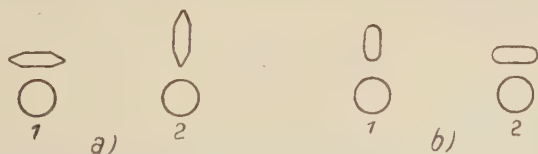


Bild 5. Relative Anordnungen von a) scheibenförmigen, b) stabförmigen Lösungsmittelmolekülen zu kugelförmigen gelösten Molekülen

magnetische Anisotropie erklärt. In Konfiguration a (1) Bild 5 liegen diese Moleküle näher an dem gelösten Molekül als in Konfiguration a (2). Da die aromatischen Moleküle nur dann große induzierte magnetische Momente haben, wenn sie senkrecht zum Feld liegen, führt dieser Effekt zu einer Verringerung des Feldes am gelösten Molekül, d. h. es werden positive chemische Verschiebungen erzeugt. Bei stabförmigen Molekülen wie CS_2 , deren größte diamagnetische Suszeptibilität längs der Molekülachse liegt, werden negative chemische Verschiebungen erzeugt, da dafür die Konfiguration b (2) wichtiger ist.

Wenn $\chi_{\alpha\beta}$ der Tensor der molekularen Suszeptibilität eines Moleküls ist, dann ist in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes \mathbf{H}_0 ($H_{0\beta}$, $\beta = x, y, z$) die α -Komponente des gesamten Magnetfeldes am Ursprung (gelöstes Proton)

$$H_\alpha = H_{0\alpha} + \frac{1}{R^5} \sum_{\beta,\gamma} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) \chi_{\beta\gamma} H_{0\gamma}. \quad (157)$$

Dabei ist \mathbf{R} der Vektor vom Ursprung zum Mittelpunkt des Moleküls. Für die Kernresonanz ist nur der zeitliche Mittelwert des Feldes in Richtung \mathbf{H}_0 wichtig

$$\bar{H} = H_0 + \frac{1}{3R^5} \sum_{\alpha\beta} (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) \chi_{\alpha\beta} H_0. \quad (158)$$

Für axialsymmetrische Moleküle liefert dies

$$\bar{H} = H_0 + \left[\frac{\chi_{||} - \chi_{\perp}}{3R^3} \right] (3 \cos^2 \Theta - 1) H_0. \quad (159)$$

Dabei ist Θ der Winkel zwischen \mathbf{R} und der Achse des Lösungsmittelmoleküls. Für kugelförmige (Radius r) gelöste Moleküle und zylinderförmige (Durchmesser $2L_1$, Länge $2L_2$) Lösungsmittelmoleküle mittelt sich $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ zu Null für $R > r + L$ (L ist das größere von L_1 und L_2). Für $r < R < r + L$ wird $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ positiv, wenn $L_1 > L_2$ und negativ für $L_1 < L_2$. Die Abschirmkonstante wird

$$\delta_a = -n \left(\frac{\chi_{||} - \chi_{\perp}}{3R^3} \right) (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (160)$$

n soll dabei die Anzahl der Moleküle in dem betrachteten \mathbf{R} -Gebiet sein.

Für scheibenförmige Moleküle eng am gelösten Molekül ist $\Theta \approx 0^\circ$, $(3 \cos^2 \Theta - 1) \approx 2$, für stabförmige Moleküle ist $\Theta \approx 90^\circ$ und $(3 \cos^2 \Theta - 1) \approx -1$. Wir erhalten für

scheibenförmige Lösungsmittel:

$$\delta_a = -2n \frac{\Delta\chi}{3R^3}, \quad (161)$$

stabförmige Lösungsmittel:

$$\delta_a = n \frac{\Delta\chi}{3R^3}. \quad (162)$$

Damit ergibt sich für CH_4 in Benzol $\delta_a = 1,3 \cdot 10^{-6}$ und in CS_2 $\delta_a = -0,5 \cdot 10^{-6}$ (experimentell $0,33 \cdot 10^{-6}$ und $-0,42 \cdot 10^{-6}$). Genauere Übereinstimmung kann man mit der groben Näherung nicht erwarten.

Wenn die gelösten oder Lösungsmittelmoleküle größer werden, wird δ_a kleiner. Die Form des gelösten Moleküls ist ebenfalls von Wichtigkeit, so werden scheibenförmige Moleküle in scheibenförmigen Lösungsmitteln und stabförmige Moleküle in stabförmigen Lösungsmitteln vergrößerte $|\delta_a|$ -Werte zeigen.

c) Van der Waals-Kräfte

δ_w wird durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen infolge der Van der Waals-Kräfte, die die Elektronenstruktur verändern, erzeugt. Man kann zwei Effekte unterscheiden.

1. Die Wechselwirkung zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen in der Gleichgewichtskonfiguration bewirkt eine Deformation, wahrscheinlich Ausdehnung, der Elektronenumgebung der Kerne; dadurch wird die diamagnetische Abschirmung verringert. Diese Verringerung wird sich ungefähr mit der Ladung oder der Anzahl der Elektronen der Lösungsmittelmoleküle vergrößern.

2. Störungen der Gleichgewichtskonfiguration der Lösung führen zu Stößen gegen das gelöste Molekül. Dadurch wird die Symmetrie gestört und ein paramagnetischer Abschirmbeitrag hervorgerufen. Der Effekt 1 ist temperaturunabhängig, während Effekt 2 eine Temperaturabhängigkeit zeigen muß.

d) Polare Effekte

Ein elektrisches Feld, das längs der Achse einer X—H-Bindung gerichtet ist, zieht Elektronen vom Proton weg und erzeugt damit eine negative chemische Verschiebung. Für kleine E ist dieser Effekt zu E proportional, bei stärkeren Wechselwirkungen wie z. B. der Wasserstoffbrückenbindung muß ein mit E^2 gehender Effekt berücksichtigt werden.

BUCKINGHAM [18] erhielt die genäherte Gleichung

$$\delta_E = -2 \cdot 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2. \quad (163)$$

E_z ist die Komponente von E in Richtung der X—H-Bindung. Ein gelöstes polares Molekül polarisiert seine Umgebung und diese Polarisation führt umgekehrt zu einem elektrischen Feld F am Ort des polaren gelösten Moleküls. Wenn man nach ONSAGER das gelöste Molekül als Kugel mit dem elektrischen Moment μ im Mittelpunkt und die Umgebung als ein Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstanten ε betrachtet, hat F die Form

$$F = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \frac{m}{r^3} = \frac{2(\varepsilon - 1)(n^2 - 1)\mu}{3(2\varepsilon + n^2)\alpha}, \quad (164)$$

wobei $m = \mu + \alpha F$ das gesamte Dipolmoment des gelösten Moleküls im Medium ist. $\alpha = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)r^3$ ist die Polarisierbarkeit der Kugel und n ist der Brechungsindex des gelösten Stoffes. Bei $n^2 \sim 2,5$ erhalten wir genähert

$$F = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2,5} \frac{\mu}{\alpha}. \quad (165)$$

Damit erhalten wir

$$\delta_E = -2 \cdot 10^{-12} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2,5} \frac{\mu \cos \Phi}{\alpha} - 10^{-18} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2,5} \right)^2 \frac{\mu^2}{\alpha^2}. \quad (166)$$

Φ ist dabei der Winkel zwischen μ und der X—H-Bindung. Bei positiven $\cos \Phi$ führt Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zur Verkleinerung der Abschirmung. Für CH_3CN ist $\mu/\alpha = 10^{-6}$ und $\cos \Phi = 1/3$, so daß δ_E in n-Hexan = $-0,11$ und in Aceton = $-0,50 \cdot 10^{-6}$ wird.

e) Beispiel

BUCKINGHAM, SCHAEFER und SCHNEIDER bestimmten die Lösungseinflüsse auf die chemische Verschiebung der Protonenresonanz in CH_4 und CH_3CN in 5 mol-%igen Lösungen in vielen Lösungsmitteln. In Bild 6 ist die relative chemische

Verschiebung zwischen CH_4 -Gas und CH_4 in Lösung über der Verdampfungswärme der Lösungsmittel beim Siedepunkt aufgetragen.

Letztere Größe wurde als Maß für die Van der Waals-Wechselwirkungsenergie genommen. Die Punkte in der Nähe der gestrichelten Linie stellen den Einfluß der Van der Waals-Kräfte dar, sie entsprechen Lösungsmitteln ohne dia-

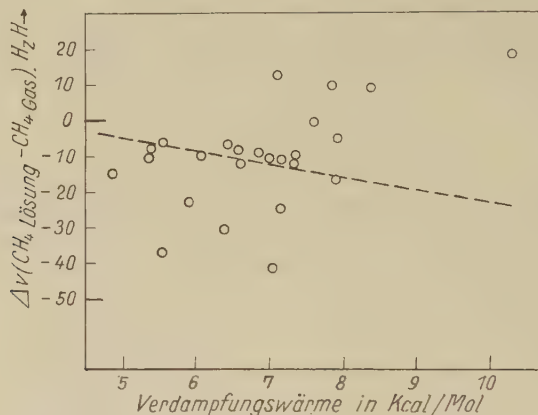


Bild 6. Protonenresonanzverschiebungen von CH_4 in Lösung gegen CH_4 -Gas für verschiedene Lösungsmittel über der Verdampfungswärme der Lösungsmittel [19]

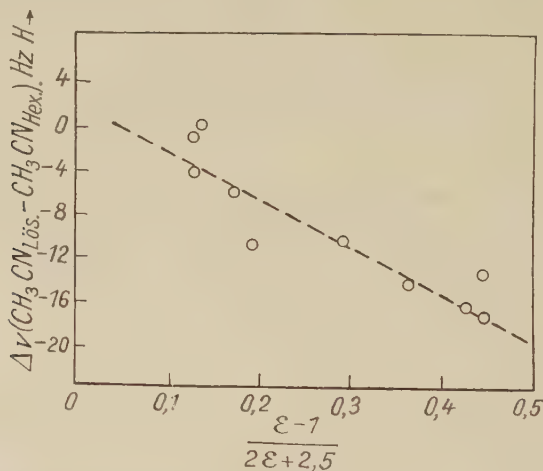


Bild 7. Protonenresonanzverschiebungen von 5 mol%igen Lösungen von CH_3CN in verschiedenen Lösungsmitteln relativ zur Resonanz in n-Hexan über $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2,5}$ [19]

magnetische Anisotropie. Oberhalb und unterhalb der Linie sind die Punkte für abgeplattete und langgestreckte anisotrope Lösungsmittel. In Bild 7 sind die Verschiebungen von gelöstem CH_3CN als Beispiel eines polaren Moleküls relativ zur Resonanz in einer 5 mol%igen Lösung in n-Hexan über $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 2,5)$ aufgetragen.

2. Wasserstoffbrückenbindung

Die bedeutendsten Assoziationsverschiebungen treten infolge der Wasserstoffbrückenbindung auf, und zwar erhalten die Protonen der Wasserstoffbrücke $RA-H \dots BR'$ (nicht alle Protonen des Moleküls) eine sehr starke zusätzliche negative Abschirmung. Das experimentelle Material dafür ist schon sehr umfangreich. Es soll hier nur kurz auf die möglichen Effekte eingegangen werden, durch die diese Abschirmung hervorgerufen werden kann. Wir schließen uns dabei der Arbeit von ALEXANDROV und SOKOLOV [5] an.

Es gibt 5 mögliche Mechanismen, die zu δ_{HB} beitragen können:

1. Die Veränderung der Polarität der $A-H$ -Bindung, Verlagerung des Schwerpunkts der Elektronenwolke dieser Bindung in Richtung A .
2. Verlängerung der Bindung $A-H$.
3. Auftreten einer Donor-Akzeptorbindung $H \dots B$. Dadurch wird der Schwerpunkt der Elektronenwolke von B in Richtung H verlagert.
4. Wirkung des elektrischen Dipolfeldes der Bindung BR' .
5. Weitreichende Abschirmungen infolge der Elektronen von B oder der Bindung $B = R'$.

ALEXANDROV und SOKOLOV geben Abschätzungen für diese 5 Beiträge an.

1. Die Abhängigkeit der Protonenabschirmung von der Polarität der $A-H$ -Bindung wird mit Hilfe der Formeln von ALEXANDROV abgeschätzt. Wir nehmen als Wellenfunktion der Bindung eine Moleküleigenfunktion, die aus $1sH$ -Funktionen und $2s$ und $2p$ Slater O -Funktionen besteht.

$$\psi^0 = N [\varphi_{1s} + \lambda(a\varphi_{2s}^0 + b\varphi_{2p}^0)]. \quad (167)$$

λ charakterisiert die Polarität der Bindung, für H_2O liegt λ in der Nähe von 1. Die Hybridisierungsparameter a , b haben, wie eine Abschätzung zeigte, nur untergeordnete Bedeutung für die Abschirmkonstante des Protons. Mit Hilfe von (64) und (167) erhalten wir für $\lambda \approx 1 \pm 0.4$ und den Kernabstand $R = 1 \text{ \AA}$

$$\delta_{1HB} = -1,5 \cdot 10^{-5} \Delta\lambda. \quad (168)$$

Nimmt man an, daß λ infolge der Wasserstoffbrückenbindung um $\Delta\lambda = 0,3$ verändert wird, finden wir $\delta_{1HB} \approx -4,5 \cdot 10^{-6}$.

2. Ebenso kann der Einfluß der Verlängerung der Bindung $A-H$ berechnet werden. Für kleine Veränderungen von R bei $\lambda = 1$ erhalten wir

$$\delta_{2HB} = -k \cdot 10^{-5} \Delta R. \quad (169)$$

Dabei verändert sich k von 0,9 für $a = 0$ bis 1,3 für $a = 1$. Bei $\Delta R = 0,05 \text{ \AA}$ finden wir $\delta_{2HB} \approx -0,5 \cdot 10^{-6}$.

3. Der Einfluß der Donor-Akzeptorbindung $H \dots O$ wird mit Hilfe der Moleküleigenfunktion für diese Bindung abgeschätzt

$$\psi' = N'(\varphi_{2p} + \beta\varphi_{1s}). \quad (170)$$

Für kleine Werte von β ($\sim 0,1 \dots 0,3$) und den H...O-Abstand von ungefähr 1,7 Å liefert diese Bindung zur Abschirmung den Wert

$$\delta_{3\text{HB}} = (-0,08 + \beta + 3,6\beta^2) \cdot 10^{-5}. \quad (171)$$

Für $\beta \approx 0,2$ liefert dies $\delta_{3\text{HB}} \approx +2,5 \cdot 10^{-6}$.

4. Für ein freies Wasserstoffatom in einem elektrischen Feld erhielt ALEXANDROV [2]

$$\delta_{4\text{HB}} = -\frac{5a_0^2}{mc^2} E^2. \quad (172)$$

Für das Feld eines Dipols mit $\mu = 1,60$ im Abstand 1,7 Å, wobei die z-Achse mit der H...O-Richtung zusammenfällt, fanden ALEXANDROV und SOKOLOV $\delta_{4\text{HB}} \approx 0,5 \cdot 10^{-6}$.

5. Infolge der weitreichenden Abschirmung ergeben sich Werte für $\delta_{5\text{HB}}$ von $+0,2 \cdot 10^{-6}$ bis $-0,2 \cdot 10^{-6}$. Dieser Beitrag ist also vernachlässigbar.

Alle Beiträge zusammen liefern einen Effekt, der in der experimentell beobachtbaren Größenordnung liegt. Ohne Zweifel sind zum Verständnis der Wasserstoffbrückenbindung und der dadurch verursachten Protonenabschirmung noch weitere Untersuchungen nötig. In diesem Zusammenhang sei auch noch besonders auf die Arbeiten von HAMEKA [43, 44] hingewiesen, der δ_{HB} für Ammoniak berechnete.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE für die ständige Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] A. ABRAGAM, *Nuovo Cimento* **6** Suppl. **3**, 1015 (1957).
- [2] I. V. ALEXANDROV, *Diss. Inst. Chim. Fiz. Akad. Nauk SSSR*.
- [3] I. V. ALEXANDROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **119**, 671 (1958).
- [4] I. V. ALEXANDROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **121**, 823 (1958).
- [5] I. V. ALEXANDROV, N. D. SOKOLOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **124**, 115 (1959).
- [6] A. L. ALLRED, E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5361 (1957).
- [7] H. L. ANDERSON, *Phys. Rev.* **76**, 1460 (1949).
- [8] J. T. ARNOLD, M. E. PACKARD, *J. chem. Phys.* **19**, 1608 (1951).
- [9] E. D. BECKER, *J. phys. Chem.* **63**, 1379 (1959).
- [10] E. D. BECKER, U. LIDDEL, J. N. SHOOLERY, *J. molecular Spectrosc.* **2**, 1 (1958).
- [11] H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc. A* **236**, 515 (1956).
- [12] B. N. BHAR, *Ark. Fys.* **12**, 171 (1957).
- [13] A. A. BOTHNER-BY, R. E. GLICK, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1071 (1956).
- [14] A. A. BOTHNER-BY, R. E. GLICK, *J. chem. Phys.* **26**, 1647 (1957).
- [15] A. A. BOTHNER-BY, R. E. GLICK, *J. chem. Phys.* **26**, 1651 (1957).
- [16] H. BROOKS, *Phys. Rev.* **59**, 925 (1941).
- [17] S. BROWNSTEIN, *Chem. Reviews* **59**, 463 (1959).
- [18] A. D. BUCKINGHAM, *Canad. J. Chem.* **38**, 300 (1960).
- [19] A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER, W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **32**, 1227 (1960).
- [20] N. F. CHAMBERLAIN, *Analyt. Chem.* **31**, 56 (1959).
- [21] A. D. COHEN, C. REID, *J. chem. Phys.* **25**, 790 (1954).
- [22] P. L. CORIO, B. P. DAILEY, *J. chem. Phys.* **25**, 1291 (1956).
- [23] C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937).

- [24] C. A. COULSON, H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. A **191**, 39 (1947).
- [25] B. P. DAILEY, Ann. Rev. phys. Chem. **4**, 425 (1953).
- [26] B. P. DAILEY, J. N. SHOOLERY, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3977 (1955).
- [27] T. P. DAS, R. BERSOHN, Phys. Rev. **104**, 849 (1956).
- [28] W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **78**, 339 (1950).
- [29] W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **80**, 563 (1950).
- [30] W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 (1951).
- [31] P. DIEHL, Helv. phys. Acta **30**, 91 (1957).
- [32] G. FILIPOWICH, G. V. D. TIERS, J. phys. Chem. **63**, 761 (1959).
- [33] R. FREYMAN, M. FREYMAN, M. KOEHLIN, M. MARTIN, G. MAVEL, Arch. Sci. 12 spec. 207 (1959).
- [34] I. GRÄNACHER, P. DIEHL, Arch. Sci. 12 spec. 238 (1959).
- [35] H. S. GUTOWSKY, Ann. Rev. phys. Chem. **5**, 333 (1954).
- [36] H. S. GUTOWSKY, Ann. N. Y. Acad. Sci. **70**, 786 (1958).
- [37] H. S. GUTOWSKY, C. J. HOFFMAN, J. chem. Phys. **19**, 1259 (1951).
- [38] H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, B. R. MCGARVEY, L. H. MEYER, J. chem. Phys. **19**, 1328 (1951).
- [39] H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, J. chem. Phys. **22**, 162 (1954).
- [40] H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, B. R. MCGARVEY, L. H. MEYER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4809 (1952).
- [41] H. F. HAMEKA, Molecular Phys. **1**, 203 (1958).
- [42] H. F. HAMEKA, Molecular Phys. **2**, 64 (1959).
- [43] H. F. HAMEKA, Nuovo Cimento **11**, 383 (1959).
- [44] H. F. HAMEKA, Nuovo Cimento **11**, 395 (1959).
- [45] L. P. HAMMETT, Physical organic chemistry New York 1940.
- [46] K. H. HAUSSEER, Angew. Chem. **68**, 729 (1956).
- [47] G. HAZATO, J. chem. Phys. **27**, 605 (1957).
- [48] B. E. HOLDER, M. P. KLEIN, J. chem. Phys. **23**, 1956 (1955).
- [49] J. F. HORNIG, J. O. HIRSCHFELDER, J. chem. Phys. **23**, 474 (1955).
- [50] C. M. HUGGINS, G. C. PIMENTEL, J. N. SHOOLERY, J. chem. Phys. **23**, 1244 (1955).
- [51] C. M. HUGGINS, G. C. PIMENTEL, J. N. SHOOLERY, J. phys. Chem. **60**, 1311 (1956).
- [52] C. A. HUTCHINSON, Ann. Rev. phys. Chem. **7**, 359 (1956).
- [53] E. HYLLERAAS, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
- [54] E. HYLLERAAS, S. SKAVLEM, Phys. Rev. **79**, 117 (1950).
- [55] E. ISHIGURO, J. Phys. Soc. Japan **3**, 129 (1948).
- [56] E. ISHIGURO, T. ARAI, M. MIZUSHIMA, M. KOTANI, Proc. Phys. Soc. A **65**, 178 (1952).
- [57] E. ISHIGURO, S. KOIDE, Phys. Rev. **94**, 350 (1954).
- [58] K. ITO, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3502 (1958).
- [59] H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).
- [60] H. S. JARRET, M. S. SADLER, J. N. SHOOLERY, J. chem. Phys. **21**, 2092 (1953).
- [61] C. E. JOHNSON, F. A. BOVEY, J. chem. Phys. **29**, 1012 (1958).
- [62] KELLOG, RABI, RAMSEY, ZACHARIAS, Phys. Rev. **57**, 691 (1940).
- [63] W. D. KNIGHT, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949).
- [64] G. KORINEK, W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chem. **35**, 1157.
- [65] Y. KURITA, K. ITO, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 296 (1960).
- [66] W. E. LAMB, Phys. Rev. **60**, 817 (1941).
- [67] H. LAMBHARD, Experientia **14**, 41 (1958).
- [68] R. LEMIEUX, R. K. KULLIG, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1005 (1957).
- [69] R. LEMIEUX, R. K. KULLIG, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6098 (1958).
- [70] U. LIDDEL, N. F. RAMSEY, J. chem. Phys. **19**, 1608 (1951).
- [71] A. LÖSCHE, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1957.
- [72] F. LONDON, J. Phys. Radium **8**, 397 (1937).
- [73] T. W. MARSHALL, J. A. POPLER, Molecular Phys. **1**, 199 (1958).

- [74] H. M. McCONNELL, *J. chem. Phys.* **27**, 226 (1957).
[75] H. M. McCONNELL, *Ann. Rev. phys. Chem.* **8**, 105 (1957).
[76] H. M. McCONNELL, C. H. HOLM, *J. chem. Phys.* **25**, 1289 (1956).
[77] B. R. McGARVEY, *J. chem. Phys.* **26**, 221 (1957).
[78] B. R. McGARVEY, *J. chem. Phys.* **27**, 68 (1957).
[79] R. MC WEENY, *Molecular Phys.* **1**, 311 (1958).
[80] L. H. MEYER, H. S. GUTOWSKY, *J. phys. Chem.* **57**, 481 (1953).
[81] L. H. MEYER, A. SAIKA, H. S. GUTOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4567 (1953).
[82] N. MULLER, P. C. LAUTERBUR, J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3557 (1956).
[83] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. phys. Chem.* **63**, 1388 (1959).
[84] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. chem. Phys.* **31**, 1302 (1959).
[85] G. F. NEWELL, *Phys. Rev.* **80**, 476 (1950).
[86] A. NORDSIEK, *Phys. Rev.* **57**, 691 (1940).
[87] R. A. OGG, *Helv. phys. Acta* **30**, 89 (1957).
[88] L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
[89] D. E. O'REILLY, *J. chem. Phys.* **32**, 1007 (1960).
[90] J. R. PARKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 757 (1957).
[91] L. PAULING, *J. chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
[92] W. D. PHILLIPS, *J. chem. Phys.* **25**, 949 (1956).
[93] J. A. POPLE, *J. chem. Phys.* **24**, 1111 (1956).
[94] J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc. A* **239**, 540 (1957).
[95] J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc. A* **239**, 550 (1957).
[96] J. A. POPLE, *Molecular Phys.* **1**, 175 (1958).
[97] J. A. POPLE, W.-G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, *High-resolution nuclear magnetic resonance* McGraw Hill Book Comp. Inc. New York 1959.
[98] H. O. PRICHARD, H. A. SKINNER, *Chem. Reviews* **55**, 745 (1955).
[99] H. S. PRIMAS, *Chimia* **13**, 15 (1959).
[100] N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* **77**, 567 (1950).
[101] N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* **78**, 339 (1950).
[102] N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
[103] N. F. RAMSEY, *Physica* **17**, 303 (1951).
[104] N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* **86**, 234 (1952).
[105] L. W. REEVES, *Canad. J. Chem.* **35**, 1351 (1957).
[106] L. W. REEVES, W.-G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.* **35**, 251 (1957).
[107] R. F. RICHARDS, *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 72 (1960).
[108] J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4495 (1956).
[109] A. SAIKA, C. P. SLICHTER, *J. chem. Phys.* **22**, 26 (1954).
[110] M. SAUNDERS, J. B. HYNNE, *J. chem. Phys.* **29**, 1319 (1958).
[111] T. SCHAEFER, W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **32**, 1223 (1960).
[112] T. SCHAEFER, W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **32**, 1228 (1960).
[113] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, J. A. POPLE, *J. chem. Phys.* **28**, 601 (1958).
[114] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, J. A. POPLE, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3497 (1958).
[115] J. N. SHOOLERY, *J. chem. Phys.* **21**, 1899 (1953).
[116] J. N. SHOOLERY, H. E. WEAVER, *Annu. Rev. phys. Chem.* **6**, 433 (1955).
[117] M. J. STEPHEN, *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 264 (1957).
[118] M. J. STEPHEN, *Molecular Phys.* **1**, 224 (1958).
[119] W. R. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1045 (1957).
[120] G. V. D. TIERS, *J. phys. Chem.* **62**, 1161 (1958).
[121] G. V. D. TIERS, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 324 (1960).
[122] J. H. VAN VLECK, *Electric und magnetic susceptibilities* Oxford University Press 1932.
[123] J. H. VAN VLECK, G. C. WICK, *Phys. Rev.* **73**, 51 (1948).
[124] J. S. WAUGH, R. W. FESSENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957).
[125] J. E. WERTZ, *Chem. Reviews* **55**, 829 (1955).
[126] J. E. WERTZ, *Ann. Rev. phys. Chem.* **9**, 93 (1958).
[127] G. C. WICK, *Z. Phys.* **86**, 25 (1933).

- [128] J. K. WILMSHURST, J. chem. Phys. **27**, 1129 (1957).
- [129] T. F. WIMETT, Phys. Rev. **91**, 476 (1953).
- [130] J. R. ZIMMERMANN, M. R. FORSTER, J. phys. Chem. **60**, 282 (1958).

Während der Drucklegung erschienene Arbeiten:

- [131] A. A. BOTHNER-BY, J. molecular Spectrosc. **5**, 52 (1960).
- [132] A. D. BUCKINGHAM, K. P. LAWLEY, molecular Phys. **3**, 219 (1960).
- [133] H. A. CHRIST, Helv. Phys. Acta **33**, 572 (1960).
- [134] T. P. DAS, R. BERSOHN, Phys. Rev. **115**, 897 (1959).
- [135] H. DREESKAMP, E. SACKMANN, Z. phys. Chem. **27**, 136 (1961).
- [136] R. ETTINGER, P. BLUME, A. PATTERSON JR., P. C. LAUTERBUR, J. chem. Phys. **33**, 1597 (1960).
- [137] B. N. FIGGIS, Trans. Faraday Soc. **55**, 1075 (1959).
- [138] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN, J. H. RICHARDS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5846 (1960).
- [139] M. FREYMAN, R. FREYMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **250**, 3638 (1960).
- [140] J. V. HATTON, R. E. RICHARDS, Molecular Phys. **3**, 253 (1960).
- [141] J. V. HATTON, R. E. RICHARDS, Trans. Faraday Soc. **57**, 28 (1961).
- [142] H. HEEL, W. ZEIL, Z. Elektrochem. **64**, 962 (1960).
- [143] K. ITO, H. WATANABE, M. KUBO, Bull. Chem. Soc. Jap. **33**, 1588 (1960).
- [144] K. ITO, H. WATANABE, M. KUBO, J. chem. Phys. **32**, 947 (1960).
- [145] M. KATAYAMA, S. FUJIWARA, H. SUZUKI, Y. NAGAI, J. molecular Spectrosc. **5**, 85 (1960).
- [146] T. W. MARSHALL, J. A. POPLE, Molecular Phys. **3**, 339 (1960).
- [147] C. McLEAN, E. L. MACKOR, Molecular Phys. **3**, 223 (1960).
- [148] D. W. MOORE, A. G. WHITTAKER, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5007 (1960).
- [149] Z. PAJAK, F. PELLAN, C. R. Acad. Sci., Paris **251**, 79 (1960).
- [150] A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY, F. M. HUNSBERGER, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5057 (1960).
- [151] H. PRIMAS, R. ARNDT, R. ERNST, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna, September 1959.
- [152] G. S. REDDY, C. E. BOOZER, J. H. GOLDSTEIN, J. chem. Phys. **34**, 700 (1961).
- [153] D. E. WEBSTER, J. chem. Soc. 5132 (1960).

Die Theorie hochaufgelöster Kerninduktionssignale

II. Die indirekte Kern-Spin-Spin-Kopplung

J. RANFT

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Inhalt

A. Grundlagen	188
B. Die störungstheoretische Berechnung der Kernspinkopplungskonstanten	190
1. Die Berechnung von RAMSEY	190
2. Die Berechnung mit Hilfe von LCAO-Moleküleigenfunktionen	193
3. Die Berechnung mit VB-Eigenfunktionen	199
C. Die Variationsberechnung der Kernspinkopplungskonstanten.	205
1. Die Berechnung der HD-Kopplungskonstanten des HD-Moleküls mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens	205
2. Andere Variationsansätze	208
D. Der Zusammenhang der Kopplungskonstanten mit der Anisotropie der Abschirm- konstanten	208

A. Grundlagen

In den Jahren 1950—1951 fand man eine Art von Linienaufspaltungen bei Kernresonanzexperimenten, die sich deutlich von den durch chemische Verschiebungen erzeugten Aufspaltungen unterschied, da ihre Größe nicht vom äußeren Magnetfeld abhängig war. Insbesondere berichteten PROCTOR und YU [49], HAHN [20] und GUTOWSKY, Mc CALL, SLICHTER, McNEILL [15, 16, 40] von derartigen Experimenten und untersuchten die Eigenschaften dieser neuen Art von Aufspaltungen. Man fand: 1. Völlige Unabhängigkeit der Größe der Aufspaltungen vom äußeren konstanten Magnetfeld, der Temperatur und vom Aggregatzustand (flüssig oder gasförmig). 2. Die Aufspaltung erscheint in den Spektren nur, wenn mindestens zwei Gruppen nichtäquivalenter Kerne im Molekül enthalten sind, wobei unter nichtäquivalenten Kernen solche verschiedener Sorten oder der gleichen Sorte, zwischen denen eine chemische Verschiebung auftritt, zu verstehen sind. Man fand weiter, daß die experimentellen Aufspaltungen durch einen Spin-kopplungsterm der Art

$$J \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'} \quad (1)$$

im Hamiltonoperator erklärt werden konnten. Damit war gezeigt, daß die Aufspaltung durch Kopplungen der Kernspins verursacht wird. Diese Form der Spinkopplung hat insbesondere die Eigenschaft, daß die davon erzeugten Linienaufspaltungen in Flüssigkeiten durch die schnellen inneren Bewegungen der Moleküle nicht ebenso wie die von der direkten Kernspinkopplung erzeugten ausgemittelt werden, da sie nur von der gegenseitigen Lage der Kernspins abhängt. Nach einigen anfänglichen Mißerfolgen bei der theoretischen Deutung dieser Kopplung wurde von RAMSEY und PURCELL [52] der auch heute noch verwendete Hamiltonoperator zur Berechnung der Spinkopplungskonstanten J vorgeschlagen. Sie deuteten die Kopplung als indirekte Kopplung der Kernspins durch Vermittlung der Elektronenspin- und Elektronenbahndrehimpulse. Dabei werden als Kopplungsmechanismen zwischen den Kernspins und den Elektronenspin- und Bahndrehimpulsen sowohl die magnetische Dipolkopplung als auch die Hyperfeinstrukturkopplung berücksichtigt. Für Protonenkopplungen liefert der Hyperfeinstrukturkopplungsterm den größten Anteil, und die anderen Terme können vernachlässigt werden. Bei Kopplungen zwischen schwereren Kernen ist dies nicht möglich.

Man teilt den Hamiltonoperator in drei Hauptteile ein

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3, \quad (2)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N \frac{(\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN})}{r_{kN}^3} \right)^2 + \\ + V + \hat{H}_{LL} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{SH}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\hat{H}_2 = 2\mu_B \hbar \sum_{kN} \gamma_N \left(\frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN})(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN})}{r_{kN}^5} - \frac{(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N)}{r_{kN}^3} \right), \quad (4)$$

$$\hat{H}_3 = \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right) \sum_{kN} \gamma_N \delta(\mathbf{r}_{kN})(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N). \quad (5)$$

Der quadratische Term von \hat{H}_1 stellt die kinetische Energie der Elektronen und ihre Wechselwirkung als bewegte geladene Teilchen mit dem Magnetfeld der Kerne dar. V ist die elektrostatische Potentialenergie, \hat{H}_{LL} , \hat{H}_{LS} , \hat{H}_{SS} und \hat{H}_{SH} sind die Beiträge zum Hamiltonoperator infolge der Elektronen-Bahn-Bahn-, Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung und der Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem äußeren Feld. Für Moleküle im S-Zustand sind die Beiträge dieser Terme zur Kopplungskonstanten von höherer Ordnung klein.

\hat{H}_2 und \hat{H}_3 sind die magnetische Wechselwirkung der Kernspins mit den Elektronenspins. Dies ist aus der Form von \hat{H}_2 sofort zu sehen, da dieser Term dem klassischen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zweier magnetischer Dipole entspricht. \hat{H}_3 stellt die Hyperfeinstrukturwechselwirkung im S-Zustand dar, wie sie von FERMI [10] angegeben wurde. Die obige Form ist die von ABRAGAM und PRYCE [1] bei ihrer Diskussion der Hyperfeinstruktur bei paramagnetischen Elektronenresonanzen verwendete.

B. Die störungstheoretische Berechnung der Kernspinkopplungskonstanten

1. Die Berechnung von RAMSEY [51]

Wir verstehen unter der Kopplungskonstanten $J_{NN'}$ den Ausdruck, der sich mit Hilfe der Störungsrechnung aus \hat{H}_1 , \hat{H}_2 und \hat{H}_3 als Koeffizient beim Term mit $\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}$ im Energieausdruck ergibt.

Wir berechnen als erstes den wichtigsten Term, der sich aus \hat{H}_3 ergibt. \hat{H}_3 hat nichtverschwindende Matrixelemente zwischen dem Singulettgrundzustand und angeregten Triplettzuständen. Wir erhalten die Störungsenergie zweiter Ordnung

$$E_3 = - \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_3 | n \rangle \langle n | \hat{H}_3 | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (6)$$

Um die Spinkopplung zwischen den Kernen N und N' zu finden, brauchen wir davon nur die Terme mit \mathbf{I}_N und $\mathbf{I}_{N'}$

$$E_{3NN'} = -2 \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n k j} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot \langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N | n \rangle \langle n | \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_{N'} | 0 \rangle. \quad (7)$$

Da nur über die Elektronenkoordinaten integriert wird, können die Operatoren \mathbf{I}_N und $\mathbf{I}_{N'}$ vor die Summe gezogen werden. Der Ausdruck nimmt die Form an:

$$E_{3NN'} = \hbar J_{\alpha\beta} \mathbf{I}_{N\alpha} \mathbf{I}_{N'\beta}, \quad (8)$$

wobei $J_{\alpha\beta}$ ein Tensor ist. Wegen der schnellen molekularen Rotationen muß über alle Richtungen gemittelt werden:

$$J = J_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} J_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}. \quad (9)$$

Damit wird die Wechselwirkungsenergie dem Skalarprodukt $\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}$ proportional

$$E_{3NN'} = \hbar J_{3NN'} \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}. \quad (10)$$

$J_{3NN'}$ ist der Beitrag von \hat{H}_3 zur Spinkopplungskonstanten (in Hz)

$$J_{3NN'} = - \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n k j} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot \langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k | n \rangle \cdot \langle n | \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_j | 0 \rangle. \quad (11)$$

Üblicherweise ersetzt man die Triplettanregungsenergien noch durch einen geeigneten Mittelwert ΔE ¹⁾ und verwendet die Summenregel. Dadurch vereinfacht sich (11) zu

$$J_{3NN'} = - \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \cdot \left\langle 0 \left| \sum_{k j} \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_j \right| 0 \right\rangle. \quad (12)$$

¹⁾ Siehe dazu das Ende von Abschnitt B. 1.

Formel (11) ist bisher praktisch kaum anwendbar, da dafür die Moleküleigenfunktionen aller angeregten Triplettzustände benötigt werden. Für (12) benötigt man dagegen nur noch die Grundzustandswellenfunktion.

Aus dem Term \hat{H}_2 erhält man ebenso den Beitrag $J_{2NN'}$ zur Spinkopplungskonstanten

$$J_{2NN'} = -\frac{2}{3\hbar} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n k j} \frac{1}{E_n - E_0} \cdot \left\langle 0 \left| \frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^5} - \frac{\mathbf{S}_k}{r_{kN}^3} \right| n \right\rangle \cdot \left\langle n \left| \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{r}_{jN'}}{r_{jN'}^5} - \frac{\mathbf{S}_j}{r_{jN'}^3} \right| 0 \right\rangle, \quad (13)$$

bzw.

$$J_{2NN'} = -\frac{2}{3\hbar} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \left\langle 0 \left| \sum_{k j} \left(\frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^5} - \frac{\mathbf{S}_k}{r_{kN}^3} \right) \cdot \left(\frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jN'}) \mathbf{r}_{jN'}}{r_{jN'}^5} - \frac{\mathbf{S}_j}{r_{jN'}^3} \right) \right| 0 \right\rangle. \quad (14)$$

Es bleiben die Beiträge zur Spinkopplungskonstanten, die von \hat{H}_1 herrühren, zu berechnen; diese Terme sind auf die Wechselwirkung der Elektronenbahnströme mit den magnetischen Kernmomenten zurückzuführen. \hat{H}_1 läßt sich in zwei Terme entwickeln, die die Kernspins enthalten

$$\begin{aligned} \hat{H}_{1a} &= \frac{e^2 \hbar^2}{2m c^2} \sum_{NN'k} \gamma_N \gamma_{N'} \left(\frac{\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right) \cdot \left(\frac{\mathbf{I}_{N'} \times \mathbf{r}_{kN'}}{r_{kN'}^3} \right) = \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{2m c^2} \sum_{NN'k} \frac{\gamma_N \gamma_{N'}}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} [(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}) (\mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'}) - (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN'}) (\mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{kN})], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\hat{H}_{1b} = \frac{e \hbar^2}{m c i} \sum_{Nk} \frac{\gamma_N}{r_{kN}^3} (\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN}) \cdot \nabla_k = \frac{e \hbar^2}{m c i} \sum_{Nk} \frac{\gamma_N}{r_{kN}^3} \mathbf{I}_N \cdot (\mathbf{r}_{kN} \times \nabla_k). \quad (16)$$

Mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung für \hat{H}_{1a} und zweiter Ordnung für \hat{H}_{1b} erhalten wir analog daraus die Terme

$$J_{1aNN'} = \frac{4}{3\hbar} \frac{e^2 \hbar^2}{2m c^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{(\mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'})}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} \right| 0 \right\rangle, \quad (17)$$

$$J_{1bNN'} = -\frac{8}{3\hbar} \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left\langle 0 \left| \sum_{k j} \frac{(\mathbf{m}_{kN}^0 \cdot \mathbf{m}_{jN'}^0)}{r_{kN}^3 r_{jN'}^3} \right| 0 \right\rangle. \quad (18)$$

Es sind auch gemischte Terme zwischen \hat{H}_2 und \hat{H}_3 möglich, aber RAMSEY [51] zeigte, daß sie durch die schnellen molekularen Bewegungen zu Null ausgemittelt werden. Alle berechneten Terme sind dem Produkt $\gamma_N \gamma_{N'}$ proportional. Daraus folgt eine einfache Beziehung zwischen den Kopplungskonstanten verschiedener Isotope eines Elementes.

RAMSEY [51] berechnete mit Hilfe dieser Formel die HD-Kopplungskonstante im HD-Molekül. Nimmt man Bahn- und Spinanteile der Grundzustandswellenfunktion als separierbar an, erhält man aus (12) für $J_{3\text{HD}}$

$$J_{3\text{HD}} = -\frac{4}{3\hbar\Delta E} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H \gamma_D \cdot \langle 0' | \delta(\mathbf{r}_{1\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{2\text{D}}) | 0' \rangle \langle 0'' | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 0'' \rangle. \quad (19)$$

Es ist

$$\langle 0'' | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 0'' \rangle = \langle 0'' | \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) | 0'' \rangle = -\frac{3}{4}, \quad (20)$$

also

$$J_{3\text{HD}} = \frac{64\mu_B^2\hbar\gamma_H\gamma_D}{9\Delta E} |\psi|^2_{1\text{H}2\text{D}}. \quad (21)$$

$|\psi|^2_{1\text{H}2\text{D}}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erste Elektron beim Proton und das zweite Elektron beim D-Kern ist. Die Berechnung mit Hilfe der Wellenfunktion nach JAMES und COOLIDGE [27] für das H_2 -Molekül ergibt

$$|\psi|^2_{1\text{H}2\text{D}} = \frac{0,0600}{a_0^3}, \quad J_{3\text{HD}} = \frac{55,8}{\Delta E} \text{ (Hz)}. \quad (22)$$

Dabei ist a_0 der BOHRsche Radius, ΔE wird in RYDBERG ausgedrückt. Die Auswahl eines geeigneten ΔE ist schwierig, RAMSEY [51] konnte zeigen, daß $\Delta E = 1,4$ RYDBERG zur Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis führt und auch großemäßig anderen ähnlichen Größen ΔE , die bei anderen Berechnungen verwendet werden, nahekommt. RAMSEY schätzte weiter ab, $J_{2\text{HD}} \approx 3$ Hz, $J_{1a\text{HD}} \approx -0,1$ Hz und $J_{1b\text{HD}} \approx 0,5$ Hz. Mit $J_{3\text{HD}} = 40$ Hz, das sich aus der obigen Wahl von ΔE ergibt, erhielt er also Übereinstimmung mit dem experimentell von WIMETT [129] gemessenen Wert von $J_{\text{HD}} = 42,7 \pm 0,7$ Hz.

MCLACHLAN [74] (siehe auch ALEXANDER [62]) stellte fest, daß die Näherung durch Einführung einer mittleren Energie ΔE allgemein nicht gerechtfertigt ist. Er zeigte insbesondere, daß ΔE nicht positiv oder wirklich in der Größenordnung der Energieabstände der angeregten Zustände zu sein braucht.

Für einen Störoperator \hat{H}_1 erhält man die Störungsenergie 2. Ordnung

$$E^{(2)} = - \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_1 | n \rangle \langle n | \hat{H}_1 | 0 \rangle}{E_n - E_0}.$$

Diesen Ausdruck kann man, wenn die angeregten Zustände unbekannt sind, wie folgt annähern:

$$E^{(2)} = - \frac{\langle 0 | \hat{H}_1^2 | 0 \rangle}{\Delta E}. \quad (*)$$

Dazu braucht man nur noch die Grundzustandswellenfunktion. (*) dient als Definition von ΔE . Der Zähler in (*) ist positiv und ebenfalls der Nenner, da E_0 die Grundzustandsenergie ist. ΔE ist ein bestimmter gewichteter Mittelwert der Energieabstände $(E_n - E_0)$.

Bei der Berechnung von Spinkopplungen hat man jedoch einen anderen Fall vorliegen. Es gibt 2 Störoperatoren \hat{H}_N und $\hat{H}_{N'}$, die Kopplungen der beiden Kerne

mit den Elektronen des Moleküls. Der interessierende Energieausdruck ist der gemischte Term zwischen diesen beiden Störoperatoren.

$$E_{NN'}^{(2)} = - \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_N | n \rangle \langle n | \hat{H}_{N'} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (**)$$

+ das konjugiert Komplexe.

Diesen Ausdruck kann man wie folgt annähern:

$$E_{NN'}^{(2)} = - \frac{\langle 0 | \hat{H}_N \hat{H}_{N'} + \hat{H}_{N'} \hat{H}_N | 0 \rangle}{\Delta E_{NN'}}.$$

Diese Schreibweise ist natürlich erlaubt, aber nicht sehr nützlich. Da die Zähler von (**) verschiedenes Vorzeichen haben können, ist es nicht allgemein möglich, etwas über das Vorzeichen von $\Delta E_{NN'}$ auszusagen.

Zur Abschätzung der Bedingungen für ein verwendbares $\Delta E_{NN'}$ setzen wir die gesamte Störungsenergie 2. Ordnung an.

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= - \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_N + \hat{H}_{N'} | n \rangle \langle n | \hat{H}_{N'} + \hat{H}_N | 0 \rangle}{E_n - E_0} = \\ &= - \frac{\langle 0 | \hat{H}_N^2 | 0 \rangle}{\Delta} - \frac{\langle 0 | \hat{H}_{N'}^2 | 0 \rangle}{\Delta} - \frac{\langle 0 | \hat{H}_N \hat{H}_{N'} + \hat{H}_{N'} \hat{H}_N | 0 \rangle}{\Delta}. \end{aligned}$$

Getrennt erhält man Beiträge von \hat{H}_N und $\hat{H}_{N'}$

$$E_N = - \frac{\langle 0 | \hat{H}_N^2 | 0 \rangle}{\Delta}, \quad E_{N'} = - \frac{\langle 0 | \hat{H}_{N'}^2 | 0 \rangle}{\Delta_{N'}}$$

Δ , Δ_N und $\Delta_{N'}$ sind natürlich stets positiv und sinnvoll eingeführt. Man erhält für die Störungsenergie auch

$$E^{(2)} = E_N^{(2)} + E_{N'}^{(2)} + E_{NN'}^{(2)}.$$

Daraus kann man folgern, daß $\Delta E_{NN'}$ positiv und in der Größenordnung der anderen Δ -Werte ist, wenn Δ_N und $\Delta_{N'}$ genügend nahe bei Δ liegen.

Untersuchungen von KARPLUS [72] ergaben, daß die ΔE -Näherung für Systeme, die sich im wesentlichen durch lokalisierte Bindungen beschreiben lassen, anwendbar ist. Für derartige Systeme ist ΔE eine positive Größe, die in enger Beziehung zu den Triplettanregungsenergien steht. Das bedeutet, daß der größte Teil aller bisher durchgeführten Rechnungen, bei denen die ΔE -Näherung verwandt wurde, insbesondere die vieler VB-Berechnungen, durchaus erlaubt waren. Für Systeme jedoch, bei denen die Delokalisierung wichtig ist, also insbesondere bei allen aromatischen Molekülen, ist Vorsicht bei der Verwendung der ΔE -Näherung geboten.

2. Die Berechnung mit Hilfe von LCAO-Moleküleigenfunktionen

Mc CONNELL [34], [36] veröffentlichte eine vollständige Berechnung der Spinkopplungskonstanten mit Hilfe von Eigenfunktionen nach der Methode der Moleküleigenfunktionen. Weiterhin verwandte er die LCAO (*linear combination of atomic*

orbitals)-Näherung der Moleküleigenfunktionen zur Berechnung der Kopplungskonstanten von Kernen, die im Molekül durch mehrere Bindungslängen getrennt sind. Derartige Kopplungen werden sehr oft beobachtet. Praktisch gehören z. B. alle H—H-, F—F- und H—F-Kopplungskonstanten in organischen Molekülen dazu. In diesem Fall können insbesondere einige andererseits schwer zu berechnende Terme weggelassen werden.

Wir gehen von den Ausdrücken (12), (14), (17) und (18) für die vier Terme der Kopplungskonstanten aus. Die verwendeten Moleküleigenfunktionen Ψ sind antisymmetrisierte Produkte von molekularen Bahn- und Spineigenfunktionen

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \Phi_{eB} \Phi_{eS}. \quad (23)$$

Dabei sind

$$\Phi_{eB} = \psi_1(1) \psi_1(2) \psi_2(3) \psi_2(4) \dots \psi_M(N-1) \psi_M(N), \quad (24)$$

$$\Phi_{eS} = \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) \dots \alpha(N-1) \beta(N). \quad (25)$$

In (23) bis (25) sind M orthonormale Moleküleigenfunktionen $\psi_1 \dots \psi_M$ enthalten, die vollständig mit $N = 2M$ Elektronen besetzt sind. P ist der Permutationsoperator. Bei den allgemeinen Formeln, die sich für die einzelnen Beiträge zu $J_{NN'}$ unter Verwendung der Funktion Ψ ergeben, können die ψ_α natürlich als der bestmögliche Satz von Moleküleigenfunktionen angesehen werden, z. B. als „self-consistent-field“-Moleküleigenfunktionen. Bei der weiteren Spezialisierung auf Kopplungskonstanten zwischen Kernen, die durch mehrere Bindungslängen getrennt sind, beschränken wir uns dann auf LCAO-Funktionen der Form

$$\psi_\alpha = \sum_p a_{p\alpha} \Phi_p^s. \quad (26)$$

Dabei sind die Φ_p^s Atomeigenfunktionen, die auch hybridisiert sein können und zum Kern p gehören, aus denen die Moleküleigenfunktion ψ_α aufgebaut ist. Wenn Konfigurationswechselwirkung auftritt, durch die s-Charakter in reine p-Funktionssysteme getragen wird, können diese Näherungen natürlich falsch werden. Dies zeigt sich auch an den Ergebnissen einiger Berechnungen.

Wir erhalten allgemeine Gleichungen für die Kopplungskonstanten, wenn wir die Funktion Ψ in die in (12), (14), (17) und (18) vorkommenden Matrixelemente einsetzen. Nach einigen Umformungen und Vereinfachungen nehmen diese Gleichungen folgende Form an:

$$J_{3NN'} = -\frac{1}{h} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \left[\left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \sum_{\alpha'}^M \langle \psi_\alpha(s) | \delta(\mathbf{r}_{sN}) \delta(\mathbf{r}_{sN'}) | \psi_\alpha(s) \rangle - \right. \\ \left. - \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \sum_{\alpha\beta}^{MM} \langle \psi_\alpha(s) | \delta(\mathbf{r}_{sN}) | \psi_\beta(s) \rangle \langle \psi_\beta(t) | \delta(\mathbf{r}_{tN'}) | \psi_\alpha(t) \rangle \right], \quad (27)$$

$$J_{2NN'} = -\frac{1}{h} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_\alpha^M \left\langle \psi_\alpha(s) \left| \frac{(3 \cos^2 \vartheta_{ss} - 1)}{r_{sN}^3 r_{sN'}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right\rangle - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha, \beta (s \neq t)}^{MM} \left\langle \psi_\alpha(s) \psi_\beta(t) \left| \frac{(3 \cos^2 \vartheta_{st} - 1)}{r_{sN}^3 r_{tN'}^3} \right| \psi_\alpha(t) \psi_\beta(s) \right\rangle \right], \quad (28)$$

$$J_{1aNN'} = \frac{8e^2\hbar^2}{3\hbar^2 m c^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left[\sum_a^M \left\langle \psi_a(s) \left| \frac{\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{sN'}}{r_{sN}^3 r_{sN'}^3} \right| \psi_a(s) \right\rangle \right], \quad (29)$$

$$\begin{aligned} J_{1bNN'} = & -\frac{16}{3\hbar} \hbar^2 \mu_B^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_a^M \left\langle \psi_a(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN} \cdot \mathbf{m}_{sN'}}{r_{sN}^3 r_{sN'}^3} \right| \psi_a(s) \right\rangle + \right. \\ & + \sum_a^M \left\langle \psi_a(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_a(s) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_a(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_a(t) \right\rangle + \\ & + 2 \sum_{\alpha\beta}^{MM} \left\langle \psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_\beta(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_\beta(t) \right\rangle + \\ & \left. + \sum_{\alpha\beta}^{MM} \left\langle \psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_\beta(s) \right\rangle \cdot \left\langle \psi_\beta(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_\alpha(t) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Dabei bedeutet

$$\cos^2 \vartheta_{st} = \frac{(\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{tN'})^2}{r_{sN}^2 r_{tN'}^2}. \quad (31)$$

Wir benutzen jetzt die LCAO-Funktionen zur Berechnung der weitreichenden als „LR“ (*long range*) bezeichneten Wechselwirkungen. Im folgenden verwenden wir die Bezeichnungen $J_{3NN'}$ (LR), $J_{2NN'}$ (LR) usw., um auszudrücken, daß die Formeln nur für LR-Kopplungen gelten. Wenn wir (26) in (27) bis (30) einsetzen, erhalten wir eine große Anzahl von Integralen mit atomaren Funktionen. Es treten sowohl Ein- als auch Zweielektronenintegrale auf. Wir behalten aber nur die größten Ein- und die größten Zweielektronenintegrale aus diesen Formeln bei. Die Zweielektronenintegrale sind zwar im LR-Fall allgemein größer, können sich aber manchmal gegenseitig wegheben, während dies die Einelektronenintegrale nicht tun. Damit erhalten wir schließlich nach einigen Abschätzungen die Formeln:

$$\begin{aligned} J_{3NN'} \text{ (LR)} = & \frac{1}{\hbar} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[\left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \sum_{\alpha\beta}^{MM} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \cdot \right. \\ & \left. \cdot \langle \Phi_N^\alpha(s) | \delta(\mathbf{r}_{sN}) | \Phi_N^\beta(s) \rangle \langle \Phi_{N'}^\beta(t) | \delta(\mathbf{r}_{tN'}) | \Phi_{N'}^\alpha(t) \rangle \right], \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} J_{2NN'} \text{ (LR)} = & -\frac{1}{\hbar} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ & \times \left[\frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_a^M a_{N\alpha}^2 \left\langle \Phi_N^\alpha(s) \left| \frac{3 \cos^2 \Theta_{sNN'} - 1}{r_{sN}^3} \right| \Phi_N^\alpha(s) \right\rangle + \right. \\ & + \frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_a^M a_{N'\alpha}^2 \left\langle \Phi_{N'}^\alpha(s) \left| \frac{3 \cos^2 \Theta_{sN'N} - 1}{r_{sN'}^3} \right| \Phi_{N'}^\alpha(s) \right\rangle - \\ & - \sum_{\alpha\beta}^{MM} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \left\langle \Phi_N^\alpha(s) \Phi_{N'}^\beta(t) \right\rangle \times \\ & \times \left[\frac{3 \cos^2 \vartheta_{st} - 1}{r_{sN}^3 r_{tN'}^3} \left| \Phi_{N'}^\alpha(t) \Phi_N^\beta(s) \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (33)$$

$$J_{1aNN'}(\text{LR}) = \frac{8}{3\hbar} \gamma_N \gamma_{N'} \frac{e^2 \hbar^2 \mu_B^2}{2mc^2} \cdot \left[\frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_{\alpha}^M a_{N\alpha}^2 \left\langle \Phi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{1}{r_{sN}} \right| \Phi_N^{\alpha}(s) \right\rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_{NN'}^2} \sum_{\alpha}^M a_{N\alpha}^2 \left\langle \Phi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{\cos \Theta_{sNN'}}{r_{sN}^2} \right| \Phi_N^{\alpha}(s) \right\rangle \right] + \text{ähnliche Terme in } N', \quad (34)$$

$$J_{1bNN'}(\text{LR}) = \left(-\frac{16}{3\hbar} \right) \hbar^2 \mu_B^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\ \times \left[\frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_{\alpha}^M a_{N\alpha}^2 \left\langle \Phi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{(m_{sN})^2}{r_{sN}^3} \right| \Phi_N^{\alpha}(s) \right\rangle + \text{ähnliche Terme in } N' - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha\beta}^{MM} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \left\langle \Phi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{m_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \Phi_{N'}^{\beta}(s) \right\rangle \cdot \left\langle \Phi_{N'}^{\beta}(t) \left| \frac{m_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \Phi_{N'}^{\alpha}(t) \right\rangle \right], \quad (35)$$

mit

$$\cos \Theta_{sNN'} = \frac{(\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{NN'})}{r_{sN} r_{NN'}}. \quad (36)$$

Wenn wir den Fall der LR-Kopplung zwischen Protonen betrachten, den wir z. B. in vielen Kohlenwasserstoffen finden, sehen wir leicht, daß diese hauptsächlich durch den Term $J_{3\text{HH}'}(\text{LR})$ hervorgerufen wird. Zu $J_{3\text{HH}'}(\text{LR})$ gehören Zweielektronenintegrale mit s-Funktionen. $J_{2\text{HH}'}(\text{LR})$ besteht aus Ein- und Zweielektronenintegralen mit p-Funktionen und ist im allgemeinen vernachlässigbar, da der p-Charakter der Wasserstofffunktionen in den LCAO-Moleküleigenfunktionen als klein betrachtet werden kann. Weitere Abschätzungen zeigten, daß auch die Terme $J_{1aNN'}$ und $J_{1bNN'}$, die Elektronenbahnkopplungsanteile für nicht direkt gebundene Protonen, vernachlässigbar sind. Wir schreiben den für Protonen allein maßgebenden Term wie folgt:

$$J_{3NN'}(\text{LR}) = \frac{1}{\hbar} (2\mu_B \hbar)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \frac{1}{\Delta E} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \frac{\eta_{\text{HH}'}}{4} \cdot \langle \Phi_{\text{H}} | \delta(\mathbf{r}) | \Phi_{\text{H}} \rangle \langle \Phi_{\text{H}'} | \delta(\mathbf{r}) | \Phi_{\text{H}'} \rangle. \quad (37)$$

Dabei ist

$$\eta_{\text{HH}'} = 2 \sum_{\alpha=1}^M a_{\text{H}\alpha} a_{\text{H}'\alpha}. \quad (38)$$

Diese Größe $\eta_{\text{HH}'}$ ist formal der von COULSON und LONGUET-HIGGINS [124] definierten Bindungsordnung von Paaren direkt gebundener C-Atome in aromatischen Molekülen ähnlich, wobei dort Ψ die besetzten π -Elektroneneigenfunktionen sind. Wir setzen $\Delta E = 10 \text{ eV}$, eine Größe, die nach der gegenwärtigen Kenntnis der Elektronenzustände von organischen Molekülen in $^1\Sigma$ -Zuständen wahrscheinlich für stabile Substanzen höchstens um einen Faktor von 5 vom richtigen Wert abweicht, und erhalten

$$J_{\text{HH}'}(\text{LR}) = 210 \eta_{\text{HH}'}^2 (\text{Hz}). \quad (39)$$

Die Formeln wenden wir auf einige Substanzen an.

Im Falle des H_2 ($\eta_{HH'} \sim 1$) erhalten wir $J_{HH'} = 210$ Hz gegenüber dem experimentellen Wert $J_{HH'} = 280$ Hz.

Unter Verwendung der LCAO-Funktion für CH_4 von COULSON [8] erhalten wir die Protonenbindungsordnung $|\eta_{HH'}| = 0.118$. Mit diesem Wert ergibt sich $J_{HH'} = 3$ Hz. Der für CH_3D gemessene Wert $J_{HD'} = 1,9$ Hz ergibt allerdings $J_{HH'} = 12,4$ Hz. Daraus kann man umgekehrt schließen, daß die Bindungsordnung in Wirklichkeit wahrscheinlich in der Größenordnung von 0,25 liegt.

MÜLLER und PRITCHARD [42], [43] leiteten eine halbempirische Formel für die C^{13} -H-Kopplungskonstanten von verschiedenen C-Hybridisierungszuständen ab. Sie nahmen an, daß auch für C—H-Kopplungen alle Terme außer J_3 vernachlässigt werden können. Die CH-Bindung sei durch ein Elektronenpaar beschrieben, dem folgende Moleküleigenfunktion zugeordnet sei:

$$\Psi = a\psi(1s_H) + b\psi(2s_C) + c\psi(2p\sigma_C), \quad (40)$$

wobei $\psi(1s_H)$, $\psi(2s_C)$ und $\psi(2p\sigma_C)$ die Atomeigenfunktionen von H und C sind. Durch Verwendung obiger Formeln erhalten wir J_{CH} in der Form

$$J_{C^{13}H} = J_0 a^2 b^2, \quad (41)$$

wobei die Konstante J_0 entweder berechnet oder empirisch bestimmt werden kann. MÜLLER und PRITCHARD [42] bestimmten sie aus dem experimentellen Wert J_{CH} (Methan = sp^3) = 125 Hz zu $J_0 = 2000$ Hz. Damit ergibt sich dann für die anderen Bindungstypen $J_{CH}(sp^2) = 167$ Hz und $J_{CH}(sp) = 250$ Hz. Diese Werte sind mit den gemessenen Größen (J_{CH} (Benzol) = 159 Hz, $J_{CH}(CH_3-C^{13}-H) = 251$ Hz) in sehr guter Übereinstimmung.

Mit Hilfe der obigen Formeln konnten WILLIAMS und GUTOWSKY [60] aus den experimentell bestimmten H—H-, H—F- und F—F-Kopplungskonstanten von Fluorbenzolen einige Rückschlüsse auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse ziehen. In Tabelle 1 sind von GUTOWSKY, HOLM, SAIKA und WILLIAMS [18] und BAK, SHOOLERY und WILLIAMS [5] an einer Vielzahl von Benzolderivaten gemessenen Kopplungskonstanten angeführt. Die angegebenen Vorzeichen wurden nur relativ zueinander bestimmt.

Tabelle 1.

Experimentelle $J_{HH'}$, J_{HF} und $J_{FF'}$ Werte von Fluorbenzolen [18, 5]

	ortho	meta	para
$J_{HH'}$	+7,9	+2,1	0,5 Hz
J_{HF}	+8,6	+7,0	−2,2 Hz
$J_{FF'}$	20,5	(+ ?) 3,1	13,2 Hz

Aus (39) kann man mit Hilfe der empirischen $J_{HH'}$ Kopplungskonstanten die $\eta_{HH'}$ bestimmen. $\eta_{HH'}$ ist dabei als ein Maß für die Delokalisierung der $H1s$ -Funktionen oder für den Betrag der s-Bindung der beiden nicht direkt gebundenen H-Atome aufzufassen. Wir erhalten für o., m. und p. die Werte 0,2; 0,1 und 0,05, was auf eine gleichförmige Abschwächung der $1s_H$ -Funktion durch das Kohlenstoffgerüst des Moleküls hindeutet.

Bei den HF-Kopplungen wissen wir nicht, welche Terme den Hauptanteil liefern. Unter Verwendung von vollständig lokalisierten p-Funktionen, $\Delta E = 10$ eV und o., m. und p. HF-Abständen von 2,62; 4,50 und 5,2 Å erhält man nur mit den Einelektronenintegralen nach den obigen Formeln aus J_{1a} , J_{1b} und J_2 für o., m. und p. — 17,1; — 2,6 und — 1,4 Hz. Dabei liefert J_{1b} den bei weitem größten Anteil. Da diese Werte nicht mit den experimentellen Größen übereinstimmen, brauchen wir große positive Werte der Zweielektronenterme. Mit denselben lokalisierten Eigenfunktionen werden diese jedoch Null. Wir müssen also teilweise delokalisierte Eigenfunktionen einführen. Den Einfluß der Delokalisierung beschreiben wir mit Hilfe der Bindungsordnung. Der wichtigste Zweielektronenterm ist $J_{3\text{HF}}$, ihm gegenüber können die anderen vernachlässigt werden. Wir brauchen dazu das Fluorkontaktintegral $a_0^2 \langle 2s_F | \delta(\mathbf{r}) | 2s_F \rangle$. WILLIAMS und GUTOWSKY [60] nahmen dafür den Wert 30 an. Dies ergibt

$$J_{3\text{HF}} = + 1,9 \cdot 10^4 \eta_{\text{HF}}^2(s). \quad (42)$$

Um die experimentellen Werte zu erklären, brauchen wir für o., m. und p. $J_{3\text{HF}}$ -Werte von 25,10 und 1 Hz, diese erhält man mit η_{HF} -Werten von $12 \cdot 10^{-4}$, $5,3 \cdot 10^{-4}$ und $0,5 \cdot 10^{-4}$. Aus diesen Bindungsordnungen kann man mit

$$\Phi_F = a_F(F, 2s) \Phi_{2s} + a_F(F_{12p}) \Phi_{2p} + \dots \quad (43)$$

$a_F^2(F, 2s)$, den Anteil der Fluor-2s-Eigenfunktionen zur C—F-Bindung berechnen. Es ergibt sich

$$a_F^2(F, 2s) = \frac{\eta_{\text{HF}}^2(s)}{\eta_{\text{HH}'}^2(s)}. \quad (44)$$

Daraus erhält man für o., m. und p. 3,2; 5,3 und 2,1 %. Der Wert muß natürlich unabhängig davon sein, über welche Kopplungskonstante er bestimmt wird. Wir nehmen deshalb den mittleren Wert von 3 % an und berechnen damit umgekehrt die Kopplungskonstanten. Insgesamt ergibt sich derartig als Summe aller Terme

$$J_{\text{HF}} = + 7,9(\text{o.}), = + 3,4(\text{m.}), = 0,0(\text{p.})\text{Hz} \quad (45)$$

in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Im Fall der FF'-Kopplungen kann man analog vorgehen, es treten nur noch zusätzliche Komplikationen auf, da hier auch die Zweielektronenterme von $J_{2\text{FF}'}$ und $J_{1b\text{FF}'}$ wesentliche Beiträge liefern. Man erhält analog

$$J_{\text{FF}'} = 23(\text{o.}), = -6(\text{m.}), = +10(\text{p.})\text{Hz} \quad (46)$$

Aus diesen Beispielen ist insgesamt ersichtlich, daß die oben mit Hilfe der LCAO-Eigenfunktionen abgeleiteten Formeln in vielen Fällen genügen, um die experimentell gemessenen Kopplungskonstanten zu erklären¹⁾.

¹⁾ Bei der Moleküleigenfunktionsnäherung (ohne Konfigurationswechselwirkung) ist der Spinanteil der Elektronenwellenfunktion eindeutig durch das Modell bestimmt. Da für unsere Berechnungen die Wechselwirkungen der Kerne mit den Elektronenspins wichtig sind, können derartige Funktionen keine guten Resultate liefern. Die Tatsache, daß mit Hilfe der Formel (37) im Gegensatz zur Erfahrung nur positive Protonenkopplungskonstanten erklärbar sind, ist darauf zurückzuführen. Die Moleküleigenfunktionen, besonders die LCAO-Näherung, sind also nicht sehr gut zur Berechnung von Kopplungskonstanten geeignet, zumindest ist starke Vorsicht zu empfehlen (vgl. ALEXANDER [62]).

3. Die Berechnung mit VB-Eigenfunktionen

Als geeignetstes Verfahren erwies sich bisher die Verwendung von Moleküleigenfunktionen nach der Methode der Valenzstrukturen, abgekürzt VB (*valence bond*) Eigenfunktionen zur Berechnung der Spinkopplungskonstanten. Derartige Rechnungen wurden von KARPLUS, ANDERSON, FARRAR und GUTOWSKY [31], KARPLUS und ANDERSON [30], KARPLUS [28, 29], GUTOWSKY, KARPLUS und GRANT [13] und AIHARA-HIROIKE [2, 23] veröffentlicht. Man befaßt sich besonders mit der Kopplung nicht direkt gebundener Protonen in Kohlenwasserstoffen. Wie wir schon gesehen haben, genügt dafür, wie für Protonenkopplungen überhaupt, der Term

$$J_{\text{HH}'} = - \frac{1}{4E} \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{kk'} \delta(\mathbf{r}_{k\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{k'\text{H}'}) \mathbf{S}_{k'} \cdot \mathbf{S}_k \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (47)$$

Dabei ist jetzt Ψ_0 eine Linearkombination von unabhängigen kanonischen VB-Strukturen.

$$\Psi_0 = \sum_j c_j \psi_j, \quad j = 1, 2, \dots, \left[\frac{(2n)!}{n!(n+1)!} \right]. \quad (48)$$

Die ψ_j haben die Form

$$\psi_j = \frac{1}{2^{n/2}} \sum_R (-1)^R R \left[\frac{1}{(2n)!^{1/2}} \right] \sum_P (-1)^P P \cdot a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2) \dots 2n(2n)\alpha(2n). \quad (49)$$

Dabei ist n die Anzahl der Bindungen. P stellt die $(2n)!$ Permutationen der Elektronen zwischen den Eigenfunktionen und den damit verbundenen Spins dar, und R stellt die 2^n Vertauschungen von α und β für die aneinander gebundenen Paare dar, a und b sind orthonormale Atomorbital-eigenfunktionen. Für kanonische Strukturen ermöglicht das RUMER—PAULINGSche Schema [47, 22] eine schnelle Konstruktion des vollständigen Systems der Singulettfunktionen und auch die Berechnung der Koeffizienten der COULOMB- und Austauschintegrale, die in den Matrixelementen zwischen Paaren dieser Funktionen auftreten. Wir formen (47) mit Hilfe der DIRACschen Identität um

$$P_{kk'}^S = \frac{1}{2} (1 + 4\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_{k'}). \quad (50)$$

$P_{kk'}^S$ ist der Operator der Vertauschung der Spins der Elektronen k und k' . Wir setzen weiter (48) ein.

$$J_{\text{HH}'} = - \frac{1}{4E} \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \sum_{jl} c_j c_l \times \left\langle \psi_j \left| \sum_{kk'} \delta(\mathbf{r}_{k\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{k'\text{H}'}) (2P_{kk'}^S - 1) \right| \psi_l \right\rangle. \quad (51)$$

Zur Berechnung von (51) benötigen wir die folgenden beiden Integraltypen:

$$I_1 = \left\langle \psi_j \left| \sum_{kk'} \delta(\mathbf{r}_{k\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{k'\text{H}'}) \right| \psi_l \right\rangle, \quad (52)$$

$$I_2 = \left\langle \psi_j \left| \sum_{kk'} \delta(\mathbf{r}_{k\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{k'\text{H}'}) P_{kk'}^S \right| \psi_l \right\rangle. \quad (53)$$

Wir vernachlässigen weiter die Beiträge zur Elektronendichte am Ort der Kerne H oder H', die nicht von Wellenfunktionen mit dem Zentrum bei H oder H' herühren. Damit wird

$$I_1 = \frac{1}{2^n} \sum_{RR'} (-1)^{R+R'} R R' \cdot \langle a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots | \delta(\mathbf{r}_{kH})\delta(\mathbf{r}_{k'H'}) | a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots \rangle, \quad (54)$$

$$I_2 = \frac{1}{2^n} \sum_{RR'} (-1)^{R+R'} R R' \cdot \langle a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots | \delta(\mathbf{r}_{kH})\delta(\mathbf{r}_{k'H'}) P_{kk'}^S | a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots \rangle. \quad (55)$$

R wirkt auf die erste, R' auf die zweite Wellenfunktion im Integral. k und k' sind die Elektronen, die in der Wellenfunktion $a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots$ mit den Kernen H und H' verbunden sind. I_1 in (54) hat die Form eines COULOMB-Integrals, nur daß der Hamiltonoperator durch $\delta(\mathbf{r}_{kH})\delta(\mathbf{r}_{k'H'})$ ersetzt ist. Deshalb können wir nach PAULING [47] schreiben

$$I_1 = \frac{1}{2^{(n-i_{jl})}} \Phi_H^2(0) \Phi_{H'}^2(0). \quad (56)$$

Dabei ist i_{jl} die Anzahl der Inseln im Überlagerungsdiagramm der Strukturen j und l . Der Spinvertauschungsoperator $P_{kk'}^S$ in I_2 hat dieselbe Wirkung auf die Spinorthogonalität des Integrals wie eine Elektronenpermutation $P_{kk'}$. Infolgedessen hat I_2 die Form eines VB-Austauschintegrals und kann nach PAULING geschrieben werden.

$$I_2 = - \frac{f_{jl}(P_{HH'})}{2^{(n-i_{jl})}} \Phi_H^2(0) \Phi_{H'}^2(0). \quad (57)$$

Dabei ist $f_{jl}(P_{HH'})$ der Austauschfaktor der Eigenfunktionen H und H' . Es ist $f_{jl}(0) = -\frac{1}{2}$, $f_{jl}(1, 3, 5, \dots) = 1$, $f_{jl}(2, 4, 6, \dots) = -2$ und $P_{HH'}$ sind die Anzahlen der Valenzstriche auf dem Wege von H nach H' im Überlagerungsbild der beiden Strukturen j und l . Mit (51), (56) und (57) bekommen wir schließlich

$$\begin{aligned} J_{HH'} &= \frac{1}{4\Delta E} \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\mu_B\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H^2 \Phi_H^2(0) \Phi_{H'}^2(0) \cdot \sum_{jl} c_j c_l \frac{1}{2^{(n-i_{jl})}} [1 + 2f_{jl}(P_{HH'})] = \\ &= \frac{3,017 \cdot 10^{-46}}{\Delta E (\text{eV})} \Phi_H^2(0) \Phi_{H'}^2(0) \sum_{jl} c_j c_l \frac{1}{2^{(n-i_{jl})}} [1 + 2f_{jl}(P_{HH'})]. \end{aligned} \quad (58)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage zur Anwendung der Methode auf bestimmte Moleküle. Anhand dieser Gleichung ist zu sehen, daß die VB-Methode besonders gut zur Berechnung von Kopplungskonstanten geeignet ist. Wenn die Normalstruktur des Moleküls eine so gute Näherung darstellt, daß es erlaubt ist, alle anderen möglichen VB-Strukturen zu vernachlässigen, haben wir

$$J_{HH'} = \frac{9,05 \cdot 10^{-46}}{\Delta E (\text{eV})} \Phi_H^2(0) \Phi_{H'}^2(0) \quad (59)$$

für direkt gebundene Protonen (H_2 -Molekül) und für alle anderen Moleküle Null. Wenn man nichtverschwindende Kopplungskonstanten mißt, bedeutet dies also, daß in dem betrachteten Molekül wichtige (zumindest für die Kopplungskonstante wichtige) Abweichungen von der Normalstruktur des Moleküls auftreten müssen, d. h., daß andere VB-Strukturen, bei denen die betreffenden Protonen direkt gebunden sind, mit zur Wellenfunktion beitragen.

Auf die Gesamtenergie haben diese Beiträge anderer VB-Strukturen nur geringen Einfluß.

Um ein Problem zu lösen, sind also zwei Schritte nötig; der erste besteht darin, die Koeffizienten c_j der einzelnen VB-Strukturen in den Wellenfunktionen der Moleküle zu finden, d. h. die VB-Moleküleigenfunktionen aufzustellen. Das ist bei den organischen Substanzen, an denen wir interessiert sind, schon oft sehr schwierig. Der zweite Schritt besteht in der Berechnung von $J_{HH'}$ nach der Formel (58) und der Auswahl des richtigen ΔE .

Wir behandeln als Beispiele Methan [30]. Wir berücksichtigen 4 Wasserstoffelektronen mit 1 s-Eigenfunktionen ($bdfh$) und 4 Kohlenstoffelektronen mit hybridisierten sp^3 -Eigenfunktionen ($aceg$), von denen jede auf ein Proton gerichtet ist. Dieses Acht-Elektronensystem besitzt 14 kanonische Strukturen. Aus diesen 14 Strukturen lassen sich nach EYRING, FROST und TURKEVICH [9] Linearkombinationen bilden, die eine Basis für die irreduziblen Darstellungen der tetraedrischen Punktgruppe des Moleküls bilden. Der Grundzustand mit der Symmetrie A_1 besteht aus einer Linearkombination der drei Funktionen ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 . (Das sind keine kanonischen Strukturen.)

$$\psi_1 = ab \cdot cd \cdot ef \cdot gh \quad (60)$$

$$\psi_2 = ah \cdot bg \cdot cf \cdot de + ad \cdot bc \cdot eh \cdot fg + af \cdot be \cdot ch \cdot dg \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \psi_3 = & ab \cdot ch \cdot dg \cdot fe + af \cdot be \cdot cd \cdot hg + ah \cdot bg \cdot cd \cdot fe + \\ & + ab \cdot cd \cdot eh \cdot gf + ad \cdot bc \cdot ef \cdot hg + ab \cdot cf \cdot de \cdot hg \end{aligned} \quad (62)$$

ψ_1 ist die Normalstruktur des Methans, in der die Kohlenstofffunktionen an die benachbarten Wasserstofffunktionen gebunden sind. Zur Bestimmung der relativen Beiträge von ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 müssen wir eine kubische Säkulargleichung lösen. Die vier verschiedenen darin enthaltenen Austauschintegrale bestimmten KARPUS und ANDERSON [30] nach der Methode von VAN VLECK [57, 58] und VOGEL [59] wie folgt.

Das Integral zwischen einer hybridisierten Kohlenstofffunktion und der benachbarten H-Funktion $\alpha = -3.80$ eV, zwischen zwei H-Funktionen $\beta = -1$ eV, zwischen zwei C-Funktionen $\gamma = 1.01$ eV und zwischen einem Kohlenstoffhybrid und einer nicht gebundenen H-Funktion $\delta = 0.233$ eV. Damit ergibt sich die Grundzustandsfunktion

$$\Psi_0 = 1,08\psi_1 + 0,001\psi_2 - 0,028\psi_3. \quad (63)$$

Wenn die ψ_j wieder mit Hilfe der kanonischen Strukturen ausgedrückt werden, kann man Gleichung (58) verwenden und erhält

$$J_{HH'} = \frac{113}{\Delta E(\text{eV})} \text{ Hz}. \quad (64)$$

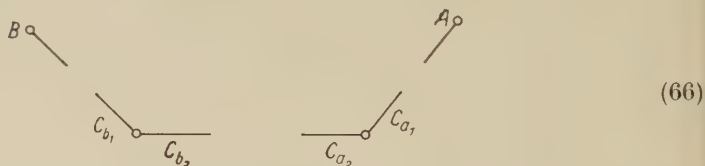
Mit dem Wert $\Delta E = 9 \text{ eV}$ [30] ergibt dies $J_{\text{HH}'} = 12,5 \text{ Hz}$ im Vergleich zum experimentellen Wert von $12,4 \pm 0,6 \text{ Hz}$; diese Übereinstimmung ist besser als zu erwarten, da viele Fehlerquellen vorhanden sind, z. B. die Vernachlässigung der anderen Glieder von $J_{\text{HH}'}$, die Wahl des ΔE , Annahme der Orthogonalität der Eigenfunktionen, Verwendung von ungestörten H_{1s} -Funktionen usw.

Man kann mit Hilfe dieser Methan-Wellenfunktion auch die Kopplungskonstante $J_{3\text{C}^{13}\text{H}}$ berechnen, für diesen Zweck genügt es jedoch, nur die Normalstruktur zu berücksichtigen. Mit Hilfe der Formel (58), γ_{H^2} durch $\gamma_{\text{H}}\gamma_{\text{C}^{13}}$ ersetzt, den Wert $\Delta E = 10 \text{ eV}$ und 1 sH-Wellenfunktionen für Wasserstoff und C-Wellenfunktionen nach MORSE, YOUNG und HAURWITZ [41] ergibt sich $J_{3\text{C}^{13}\text{H}} = 131 \text{ Hz}$. Der experimentelle Wert ist $J_{\text{C}^{13}\text{H}} = 125 \text{ Hz}$ [42].

Bei komplizierten Molekülen wird die $J_{\text{HH}'}$ -Berechnung auf dem bei CH_4 beschrittenen Weg sehr beschwerlich, denn das Variationsverfahren zur Bestimmung der c_j , die in der Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 auftreten, wird mit Vergrößerung der Zahl der enthaltenen Elektronen und kanonischen Strukturen immer umfangreicher. Bei vielen Systemen braucht man bei der Rechnung jedoch nicht alle Elektronen und alle Strukturen zu berücksichtigen, da nur wenige der möglichen Strukturen wesentliche Beiträge zur Kopplungskonstante leisten [29]. Wir schreiben Ψ_0 in der Form

$$\Psi_0 = c_0\psi_0 + \sum_{j=1}^n c_j\psi_j + \sum_{k>n} c_k\psi_k. \quad (65)$$

Dabei ist ψ_0 die Normalstruktur des Moleküls. Die ψ_j sind Strukturen mit einer H—H'-Bindung und ψ_k sind Strukturen ohne H—H'-Bindung. Da im allgemeinen $c_0 \gg c_j, c_k$ gilt, brauchen wir nur die zwischen ψ_0 und ψ_j gemischten Terme zu berücksichtigen, da alle anderen entweder nichts beitragen oder vernachlässigbar klein sind. Wir vernachlässigen die Strukturen ψ_k und von den ψ_j diejenigen, die mehr als zwei oder drei unterbrochene Bindungen haben. Weiterhin lassen wir alle Elektronen und Eigenfunktionen weg, die in allen von uns ausgelesenen Strukturen in denselben Bindungen auftreten. Mit anderen Worten können wir eine große Gruppe von Molekülen einfach als Sechselektronenproblem behandeln.



Die C_{ai} und C_{bi} sind hybridisierte C-Eigenfunktionen, A und B sind Wasserstoff-eigenfunktionen oder auch Fluor-*sp*-Hybride, wenn wir $J_{3\text{FF}}$ oder $J_{3\text{FH}}$ berechnen. Für dieses System gibt es fünf kanonische Strukturen, die Normalstruktur

$$\psi_0 = A - C_{a1} \cdot C_{a2} - C_{b2} \cdot C_{b1} - B, \quad (67)$$

zwei Strukturen mit AB -Bindungen

$$\psi_1 = A - B \cdot C_{a1} - C_{b1} \cdot C_{a2} - C_{b2}, \quad (68)$$

$$\psi_2 = A - B \cdot C_{a1} - C_{a2} \cdot C_{b1} - C_{b2} \quad (69)$$

und die beiden nicht unbedingt zu berücksichtigenden Strukturen

$$\psi_3 = A - C_{b2} \cdot C_{a1} - C_{a2} \cdot C_{b1} - B, \quad (70)$$

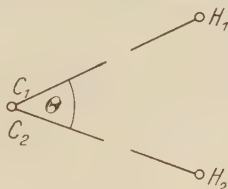
$$\psi_4 = A - C_{a1} \cdot C_{a2} - B \cdot C_{b1} - C_{b2}. \quad (71)$$

KARPLUS [29] erhielt mit dieser Methode für Äthan und Äthylen für verschiedene Winkel Φ zwischen den AC_aC_b und BC_bC_a Ebenen folgende Ergebnisse:

Φ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°	
Äthan	8,2	6,0	1,7	-0,28	2,2	6,9	9,2	Hz theor.
			2-4				5-8	Hz exp. [33]
Äthylen	6,1						11,9	Hz theor.
	6-11						14-18	Hz exp. [3]

Weiterhin wurden noch $J_{3FF'}$ und J_{3FH} Kopplungskonstanten von Fluoräthylen in ebenfalls guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet. Durch diese Berechnungen kann offensichtlich die Größe der Kopplungskonstanten für bestimmte Molekülklassen richtig abgeschätzt werden, die feinen Unterschiede, die jedoch von Molekül zu Molekül auftreten, werden damit nicht erfaßt.

GUTOWSKY, KARPLUS und GRANT [13] berechneten mit Hilfe der VB-Eigenfunktionen die Winkelabhängigkeit der CH_2 -Protonenkopplungskonstanten. Das Molekül $XYCH_2$ wird als Vierelektronenproblem behandelt.



Für dieses System gibt es zwei linear unabhängige VB-Strukturen.

$$\psi_1 = C_1 - H_1 \cdot C_2 - H_2, \quad (73)$$

$$\psi_2 = C_1 - C_2 \cdot H_1 - H_2. \quad (74)$$

Die hybridisierten Kohlenstoffeigenfunktionen werden in folgender Form angenommen:

$$C_k = \frac{1}{(1 - \cos \Theta)^{1/2}} [C_{2p\sigma}(k) + i(\cos \Theta)^{1/2} C_{2s}] \quad k = 1, 2. \quad (75)$$

$C_{2p\sigma}(k)$ ist eine $2p\sigma$ -Eigenfunktion in der Richtung der CH_k -Bindung. Die Berechnung der Koeffizienten von Ψ_0 erfolgt auf die übliche Art und Weise. Durch die Verwendung der Gleichung (75) können die Austauschintegrale als Funktionen des Winkels Θ berechnet werden. Durch Lösung der Säkulargleichung ergeben sich die Energien des Grundzustandes und der angeregten Triplettzustände in Abhängigkeit vom Winkel Θ . Daraus läßt sich $\Delta E(\Theta)$ als Mittelwert des Energieabstandes der drei Triplettzustände vom Grundzustand berechnen. Schließlich ergeben sich auch die Koeffizienten c_1 und c_2 für die Singulettgrundzustands-

funktion Ψ_0 als Funktion von Θ und mit Gleichung (58) $J_{3HH'}(\Theta)$. Im Bild 1 vergleichen wir die berechneten $J_{HH'}(\Theta)$ -Werte mit einigen experimentellen Kopplungskonstanten. Die gute Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist überraschend, da für die Berechnung ja keinerlei empirische Größen zur Hilfe genommen wurden. Wenn man berücksichtigt, daß die Mikrowellen-

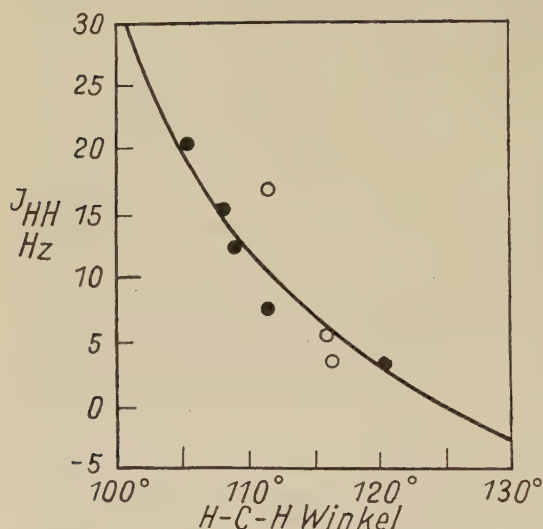


Bild 1. Vergleich der theoretischen und experimentellen $H-H'$ -Kopplungskonstanten als Funktion des HCH -Winkels. Die Kurve gibt die berechneten Werte an; die Punkte entsprechen experimentellen Werten, die Kreise zeigen an, daß die entsprechenden Kopplungskonstanten mit Hilfe isotopensubstituierter Verbindungen gemessen wurde, für die der Winkel Θ bekannt war [13]

bestimmungen von H -Valenzwinkeln meist auch 2° Fehler aufweisen, scheint es möglich, diese Beziehung zur Bestimmung von HCH -Valenzwinkeln aus den Kopplungskonstanten zu verwenden.

Auf die Theorie von HIROIKE [23], die ohne die Vernachlässigungen der obigen Theorie aufgestellt wurde, können wir nicht eingehen. HIROIKE erhielt für die Kopplungskonstante $J_{3HH'}$ (Methan) mit 12,1 Hz ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die bisher angeführten Rechnungen beziehen sich auf den Anteil von J_3 , der durch das σ -Gerüst des Moleküls vermittelt wird. In ungesättigten Kohlenwasserstoffen treten aber auch

$H-H'$ -Kopplungskonstanten über drei oder vier Kohlenstoffatome (Systeme $HCCCH'$ oder $HCCCCH'$) mit Größen von 1,3–7 Hz auf. Diese Kopplungs-

konstanten können durch die oben behandelten σ Elektronenbeiträge nicht erklärt werden, da die $J_{3HH'}(\sigma)$ -Kopplungskonstanten durch jede weitere Bindung um einen Faktor von ungefähr 1/10 verkleinert werden. KARPLUS [70, 73] zeigte, daß diese Kopplungskonstanten durch die π -Elektronenbeiträge zur Kopplungskonstanten erklärt werden können.

In der nachstehenden Tabelle sind die von ihm errechneten Werte der π -Beiträge zur Protonenkopplungskonstante mit den experimentellen Werten verglichen.

Bindung	$J_{HH'}(\pi)$ (theor.)	$J_{HH'}(\text{exp.})$ [Hz]
$H-C=C-H$	+1,5	5–11 (<i>cis</i>), 10–18 (<i>trans</i>)
$H-C\equiv C-H$	+4,6	9,1
$H-C=C-C-H$	-1,7	-1,4 bis -1,8
$H-C\equiv C-C-H$	-3,7	-2,1 bis -2,9
$H-C=C=C-H$	-6,7	6,1 bis 7,0 unbekanntes Vorzeichen
$H-C-C=C-C-H$	+2,0	1,2 bis 1,5 unbekanntes Vorzeichen
$H-C-C\equiv C-C-H$	+2,9	unbekanntes Vorzeichen
$H-C=C=C=C-H$	+7,8

C. Die Variationsberechnung der Kernspinkopplungskonstanten

1. Die Berechnung der HD-Kopplungskonstanten des HD-Moleküls mit Hilfe des RITZschen Variationsverfahrens

ISHIGURO [26] berechnete die HD-Kopplungskonstante des HD-Moleküls mit Hilfe eines RITZschen Variationsverfahrens. Die Berechnung verläuft analog der Variationsberechnung der magnetischen Abschirmkonstanten für das H_2 -Molekül von ISHIGURO und KOIDE [157]. Der Hamiltonoperator (2) für das HD-Molekül wird folgendermaßen geschrieben:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \gamma_H \hat{H}^H + \gamma_D \hat{H}^D + \gamma_H^2 \hat{H}^{HH} + \gamma_D^2 \hat{H}^{DD} + \gamma_H \gamma_D \hat{H}^{HD}. \quad (76)$$

\hat{H}^0 beschreibt die Bahnbewegung der beiden Elektronen im Feld der beiden Kerne.

$$\hat{H}^H = \hat{H}_1^H + \hat{H}_2^H + \hat{H}_3^H, \quad (77)$$

wobei

$$\hat{H}_1^H = \frac{e \hbar^2}{m c i} \sum_j \left(\frac{(\mathbf{I}_H \times \mathbf{r}_{jH}) \cdot \nabla_j}{r_{jH}^3} \right), \quad (78)$$

$$\hat{H}_2^H = 2 \mu_B \hbar \sum_j \left(\frac{3 (S_j \cdot \mathbf{r}_{jH}) (\mathbf{I}_H \cdot \mathbf{r}_{jH})}{r_{jH}^5} - \frac{S_j \cdot \mathbf{I}_H}{r_{jH}^3} \right), \quad (79)$$

$$\hat{H}_3^H = \frac{16 \pi \mu_B \hbar}{3} \sum_j \delta(\mathbf{r}_{jH}) S_j \cdot \mathbf{I}_H. \quad (80)$$

Weiterhin ist

$$\hat{H}^{HD} = \hat{H}_1^{HD} + \hat{H}_4^{HD}, \quad (81)$$

wobei

$$\hat{H}_1^{HD} = \frac{e^2 \hbar^2}{m c^2} \sum_j \frac{(\mathbf{I}_H \times \mathbf{r}_{jH}) \cdot (\mathbf{I}_D \times \mathbf{r}_{jD})}{r_{jH}^3 r_{jD}^3}, \quad (82)$$

$$\hat{H}_4^{HD} = -\hbar^2 \left(\frac{3 (\mathbf{I}_H \cdot \mathbf{R}_{HD}) (\mathbf{I}_D \cdot \mathbf{R}_{HD})}{R_{HD}^5} - \frac{\mathbf{I}_H \cdot \mathbf{I}_D}{R_{HD}^3} \right). \quad (83)$$

Schließlich haben wir

$$\hat{H}^{HH} = \frac{e^2 \hbar^2}{2 m c^2} \sum_j \left(\frac{\mathbf{I}_H \times \mathbf{r}_{jH}}{r_{jH}^3} \right)^2. \quad (84)$$

\hat{H}^D und \hat{H}^{DD} erhält man analog.

Das Eigenwertproblem des HAMILTON-Operators (76) wird mit Hilfe der RITZschen Variationsmethode gelöst, indem die γ_H und γ_D enthaltenden Terme als im Vergleich zu \hat{H}^0 kleine Störungen behandelt werden. Die Störglieder des HAMILTON-Operators hängen von den Elektronen—Orts- und Spinkoordinaten ab. Es müssen daher die Wellenfunktionen der Singulett- und Triplettzustände berücksichtigt werden. \mathbf{I}_H und \mathbf{I}_D müssen als Vektoroperatoren aufgefaßt werden.

Die Grundzustandswellenfunktion des ungestörten Moleküls schreiben wir

$$\psi_0 = \sum_i c_i^0 \Phi_i \Theta_0. \quad (85)$$

Die Φ_i sind linear unabhängige Funktionen der Ortskoordinaten der beiden Elektronen mit der Symmetrie ${}^1\Sigma_g^+$ und Θ_0 ist die Singulett—Spin-Eigenfunktion. Das System der beiden Kernspins habe die Eigenfunktion χ_l ($l = 0, 1, \dots$). Damit schreiben wir den Ansatz für die vollständige Eigenfunktion

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \Theta_0 \chi_0 + \gamma_H \sum_{kl} a_{kl} \varphi_k \Theta_k \chi_l + \gamma_D \sum_{kl} b_{kl} \varphi_k \Theta_k \chi_l. \quad (86)$$

Dabei sind φ_k und Θ_k Orts- und Spinfunktion beider Elektronen mit anderen Symmetriecharakteren als ${}^1\Sigma_g^+$. c_i , a_{kl} und b_{kl} sind die Koeffizienten, die durch das Variationsverfahren bestimmt werden müssen. Außerdem setzt man an

$$c_i = c_i^{(0)} + \gamma_H^2 c_i^{(1)} + \gamma_D^2 c_i^{(2)} + \gamma_H \gamma_D c_i^{(3)} + \dots \quad (87)$$

Die Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten a_{kl} und b_{kl} ergeben sich

$$\sum_{k'l'} (H_{kl,k'l'}^0 - E_0 S_{kl,k'l'}) a_{k'l'} = - \sum_i H_{kl,i}^H c_i^0, \quad (88)$$

$$\sum_{k'l'} (H_{kl,k'l'}^0 - E_0 S_{kl,k'l'}) b_{k'l'} = - \sum_i H_{kl,i}^D c_i^0. \quad (89)$$

Dabei ist

$$E_0 = \sum_{i i'} c_i^0 c_{i'}^0 H_{i i'}^0. \quad (90)$$

Die $H_{kl,i}^H$, $H_{kl,i}^D$, $H_{kl,k'l'}^0$, $H_{i i'}^0$ und $S_{kl,k'l'}$ sind die Matricelemente von \hat{H}^H , \hat{H}^D , \hat{H}^0 und 1 bezüglich der Funktionen $\varphi_k \Theta_k \chi_l$, $\varphi_{k'} \Theta_{k'} \chi_{l'}$, $\Phi_i \Theta_0 \chi_0$ und $\Phi_{i'} \Theta_0 \chi_0$. Wir führen das fest mit den Molekül verbundene Koordinatensystem ξ , η , ζ ein und schreiben

$$\hat{H}^H = \sum_{\alpha} I_{H\alpha} H^{H\alpha}, \quad (\alpha = \xi, \eta, \zeta). \quad (91)$$

Ebenso wird \hat{H}^D geschrieben. $I_{H\alpha}$ sind die Komponenten von \mathbf{I}_H , und die $\hat{H}^{H\alpha}$ enthalten keine Kernspinoperatoren mehr. Weiter setzen wir

$$a_{kl} = \sum_{\alpha} \langle \chi_l | I_{H\alpha} | \chi_0 \rangle a_{k\alpha}, \quad (92)$$

$$b_{kl} = \sum_{\alpha} \langle \chi_l | I_{D\alpha} | \chi_0 \rangle b_{k\alpha}. \quad (93)$$

Damit vereinfachen sich (88) und (89) zu

$$\sum_{k'} (H_{kk'}^0 - E_0 S_{kk'}) a_{k'\alpha} = - \sum_i H_{ki}^{H\alpha} c_i^0, \quad (94)$$

$$\sum_{k'} (H_{kk'}^0 - E_0 S_{kk'}) b_{k'\alpha} = - \sum_i H_{ki}^{D\alpha} c_i^0. \quad (95)$$

Der Index l ist weggelassen, da die Kernspins in (94) und (95) nicht mehr vorkommen. Der Erwartungswert der Energie ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned}
 E = E_0 &+ \gamma_H^2 \left[\sum_{ii'} c_i^0 c_{i'}^0 H_{ii'}^{HH} + \sum_{\alpha\beta} \langle \chi_0 | I_{H\alpha} I_{H\beta} | \chi_0 \rangle \bar{\delta}_{HH}^{\alpha\beta} \right] + \\
 &+ \gamma_D^2 \left[\sum_{ii'} c_i^0 c_{i'}^0 H_{ii'}^{DD} + \sum_{\alpha\beta} \langle \chi_0 | I_{D\alpha} I_{D\beta} | \chi_0 \rangle \bar{\delta}_{DD}^{\alpha\beta} \right] + \\
 &+ \gamma_H \gamma_D \left[\sum_{ii'} c_i^0 c_{i'}^0 H_{ii'}^{HD} + \sum_{\alpha\beta} \langle \chi_0 | I_{H\alpha} I_{D\beta} | \chi_0 \rangle \bar{\delta}_{HD}^{\alpha\beta} \right] + \dots
 \end{aligned} \quad (96)$$

Dabei ist

$$\bar{\delta}_{HH}^{\alpha\beta} = \sum_{ik} c_i^0 H_{ik}^{H\alpha} a_{k\beta}, \quad (97)$$

$$\bar{\delta}_{HD}^{\alpha\beta} = \sum_{ik} c_i^0 H_{ik}^{H\alpha} b_{k\beta} + \sum_{ik} c_i^0 H_{ik}^{D\beta} a_{k\alpha} \quad (98)$$

und

$$\hat{H}^{HD} = \sum_{\alpha\beta} I_{H\alpha} I_{D\beta} H^{HD\alpha\beta}. \quad (99)$$

Damit ergibt sich schließlich

$$J_{HD} = \frac{\gamma_H \gamma_D}{3h} \sum_{\alpha} \left\{ \sum_{ii'} c_i^0 c_{i'}^0 H_{ii'}^{HD\alpha\alpha} + \bar{\delta}_{DH}^{\alpha\alpha} \right\}. \quad (100)$$

ISHIGURO verwendet als ψ_0 seine Wellenfunktion [I 55], als zusätzliche Funktionen verwendet er 25 Funktionen der Symmetriecharaktere $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_g$ und $^3\Delta_u$. Zur Berechnung der \hat{H}_1^H und \hat{H}_1^D werden die Singulettfunktion gebraucht, für \hat{H}_2^H und \hat{H}_2^D die Triplettfunktion, für \hat{H}_3^H und \hat{H}_3^D werden nur $^3\Sigma_g^+$ und $^3\Sigma_u^+$ benötigt. Der hauptsächlichsten Term J_{3HD} berechnete er außerdem mit Hilfe der 11-termigen Wellenfunktion nach JAMES und COOLIDGE [27] als Ψ_0 . Die Ergebnisse wurden dann noch über den 0-ten Schwingungszustand des Moleküls gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2.

Ergebnisse der J_{HD} -Variationsberechnung nach ISHIGURO [26]

J_{3HD}	J_{2HD}	J_{1bHD}	J_{1aHD}	J_{HD}	$J_{HD}(\text{exp.})$
-----------	-----------	------------	------------	----------	-----------------------

Mit ψ_0 nach ISHIGURO

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|}
 \hline
 36,837 & 0,202 & 0,3538 & -0,2544 & 37,138 & 42,7 \pm 0,7 \text{ Hz} \\
 \hline
 \end{array}$$

Mit ψ_0 nach JAMES und COOLIDGE

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|}
 \hline
 34,916 & & & & 35,217 & \text{Hz} \\
 \hline
 \end{array}$$

J_{3HD} ergibt sich als die Differenz zweier großer Terme. Daran kann es liegen, daß das Ergebnis mit Hilfe der 7-termigen Funktion nach ISHIGURO besser ist als das

mit Hilfe der Funktion von JAMES und COOLIDGE. Wahrscheinlich heben sich die Fehler der beiden großen Terme bei der ersten Rechnung besser gegenseitig weg als bei der zweiten. Das Ergebnis kann durch die Verwendung von mehr und besseren zusätzlichen Funktionen sicher weiter verbessert werden. Für andere Moleküle wird diese Art der Berechnung zu kompliziert.

2. Andere Variationsansätze

STEPHEN [56] schlug eine weitere Variationsmethode zur Berechnung der Kopplungskonstanten vor. Er verwendet als Variationsfunktion

$$\psi = \psi_0(1 + I_{N\alpha}f_{\alpha}^{(N)} + I_{N'\alpha}f_{\alpha}^{(N')}), \quad (101)$$

wobei $f_{\alpha}^{(N)}$ und $f_{\alpha}^{(N')}$ unbekannte Funktionen sind, zur Berechnung der von \hat{H}_1 herrührenden Terme und die Funktion

$$\psi = \psi_0 [\Phi_s + \Phi_t(I_{N\alpha}P_{\alpha}^{(N)} + I_{N'\alpha}P_{\alpha}^{(N')})], \quad (102)$$

wobei Φ_s und Φ_t die Singulett- und Triplett-Spin-Eigenfunktionen und $P^{(N)}$ und $P^{(N')}$ die unbekannten Funktionen sind, zur Berechnung der von \hat{H}_2 und \hat{H}_3 herrührenden Terme. Numerisch berechnete er die Kopplungskonstante des HD-Moleküls mit ψ_0 als VB-Funktion zu 49,14 Hz und als LCAO-Funktion zu 49,57 Hz. Für andere Moleküle ergeben seine Formeln gegenüber dem störungstheoretischen Verfahren keine Vorteile.

D. Der Zusammenhang der Kopplungskonstanten mit der Anisotropie der Abschirmkonstanten

Schon MC CONNELL [36] hatte festgestellt, daß die Terme der indirekten Kernspinkopplung, die durch die Elektronenbahnbewegung hervorgerufen werden, insbesondere $J_{1bNN'}$ bei schwereren Kernen wichtige Beiträge zu $J_{NN'}$ liefern können. POPLÉ [48] zeigte, daß man eine angenäherte Beziehung zwischen den Elektronenbahnanteilen der Kernspinkopplung und der Anisotropie der magnetischen Abschirmkonstante aufstellen kann, und zwar, je größer die Anisotropie, desto größer werden auch diese Terme der Spinkopplungskonstanten. Diese Beziehung hat folgende Form:

$$J_{\text{Bahn}} = -\frac{1}{3} \frac{1}{h} \gamma^{(1)} \gamma^{(2)} \hbar^2 \left\{ R^{-3} [\Delta\delta^{(1)}(1 - 3 \cos^2 \Theta^{(1)}) + \right. \\ \left. + \Delta\delta^{(2)}(1 - 3 \cos^2 \Theta^{(2)})] - 3 \sum_i \chi_i R_i^{(1)-3} R^{(2)-3} (1 - 3 \cos^2 \Theta_i) \right\}. \quad (103)$$

Dabei ist

$$\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp} \quad (104)$$

die Anisotropie von δ . $\Theta^{(1)}$ und $\Theta^{(2)}$ sind die Winkel zwischen der Verbindungslinie der beiden Kerne und den Hauptachsen der jeweiligen Abschirmtensoren. Θ_i ist der Winkel, den die Vektoren von i aus nach Kern 1 und 2 einschließen. Da die in (103) vorkommenden Größen alle entweder theoretisch oder experimentell bestimmbar sind, kann J_{Bahn} mit Hilfe der Formel (103) berechnet werden. Der

dritte Term von (103) trägt im günstigsten Falle ($\chi_i = -10^{-29}$, $\gamma^{(1)} = \gamma^{(2)} = 2,68 \cdot 10^4$ (Protonen), $R^{(1)} = R^{(2)} = 10^{-8}$ cm, $\Theta_i = 180^\circ$) 4,8 Hz zu J_{Bahn} bei, kann also allgemein vernachlässigt werden. Aus (103) zeigt sich wieder, daß die Bahnbeiträge zu Protonenkopplungen kleiner sind als bei anderen Kernen, da die Abschirmkonstanten bei Protonen keine so große Anisotropie haben wie bei anderen Kernen. GUTOWSKY und WOESSNER [19] bestimmten $\Delta\delta$ für Fluorverbindungen experimentell. Es wurde gezeigt, daß die Anisotropie $\Delta\delta = 10^{-3}$ für F in H—F und C—F gesetzt werden kann. Damit ergeben sich $J_{\text{HF(Bahn)}}$ und $J_{\text{FF'(Bahn)}}$ Werte von $-0,9$ bis $6,9$ Hz, wenn die Kerne durch mehrere Bindungen getrennt sind und 75 Hz für HF. Der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, daß die Bahnanteile der Kopplungen keineswegs vernachlässigt werden dürfen.

Ich danke Herrn Professor Dr. A. LÖSCHE für die ständige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] A. ABRAGAM, M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. **205**, 136 (1951).
- [2] E. AIHARA, J. chem. Phys. **26**, 1347 (1957).
- [3] S. ALEXANDER, J. chem. Phys. **28**, 358 (1958).
- [4] F. A. L. ANET, J. chem. Phys. **32**, 1274 (1960).
- [5] B. BAK, J. N. SHOOLERY, G. A. WILLIAMS, J. molecular Spectrosc. **2**, 525 (1958).
- [6] E. B. BAKER, J. chem. Phys. **23**, 985 (1955).
- [7] H. Y. CARR, E. M. PURCELL, Phys. Rev. **88**, 415 (1952).
- [8] C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. **28**, 877 (1932).
- [9] EYRING, FROST, TURKEVICH, J. chem. Phys. **1**, 777 (1933).
- [10] E. FERMI, Z. Phys. **60**, 320 (1930).
- [11] P. J. FRANK, Helv. phys. Act. **31**, 542 (1958).
- [12] R. E. GLICK, A. A. BOTHNER BY, J. chem. Phys. **25**, 362 (1956).
- [13] H. S. GUTOWSKY, M. KARPLUS, D. M. GRANT, J. chem. Phys. **31**, 1278 (1959).
- [14] H. S. GUTOWSKY, L. H. MEYER, D. W. MC CALL, J. chem. Phys. **23**, 982 (1955).
- [15] H. S. GUTOWSKY, D. W. MC CALL, Phys. Rev. **82**, 748 (1951).
- [16] H. S. GUTOWSKY, D. W. MC CALL, C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **84**, 589 (1951).
- [17] H. S. GUTOWSKY, D. W. MC CALL, C. P. SLICHTER, J. chem. Phys. **21**, 279 (1953).
- [18] H. S. GUTOWSKY, C. H. HOLM, H. SAIKA, G. A. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4696 (1957).
- [19] H. S. GUTOWSKY, D. E. WOESSNER, Phys. Rev. **104**, 843 (1956).
- [20] E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [21] E. L. HAHN, D. E. MAXWELL, Phys. Rev. **88**, 1070 (1952).
- [22] H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1954.
- [23] E. HIROIKE, J. Phys. Soc. Japan. **15**, 270 (1960).
- [24] C. J. HOFFMAN, Molecular Phys. **1**, 326 (1958).
- [25] C. H. HOLM, J. chem. Phys. **26**, 707 (1957).
- [26] E. ISHIGURO, Phys. Rev. **111**, 203 (1958).
- [27] H. M. JAMES, A. S. COOLIDGE, J. chem. Phys. **1**, 825 (1933).
- [28] M. KARPLUS, Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II **3**, 119 (1958).
- [29] M. KARPLUS, J. chem. Phys. **30**, 11 (1959).
- [30] M. KARPLUS, D. H. ANDERSON, J. chem. Phys. **30**, 6 (1959).
- [31] M. KARPLUS, D. H. ANDERSON, T. C. FARRAR, H. S. GUTOWSKY, J. chem. Phys. **27**, 597 (1957).
- [32] P. C. LAUTERBUR, J. chem. Phys. **26**, 217 (1957).

- [33] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLIG, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2237 (1958).
- [34] H. M. Mc CONNELL, *J. chem. Phys.* **23**, 760 (1955).
- [35] H. M. Mc CONNELL, *J. chem. Phys.* **23**, 2454 (1955).
- [36] H. M. Mc CONNELL, *J. chem. Phys.* **24**, 460 (1956).
- [37] H. M. Mc CONNELL, *J. molecular Spectrosc.* **1**, 11 (1957).
- [38] H. M. Mc CONNELL, *J. chem. Phys.* **30**, 126 (1959).
- [39] H. M. Mc CONNELL, C. A. REILLY, A. D. Mc LEAN, *J. chem. Phys.* **24**, 479 (1956).
- [40] E. B. Mc NEILL, C. P. SLICHTER, H. S. GUTOWSKY, *Phys. Rev.* **84**, 1245 (1951).
- [41] P. M. MORSE, L. A. YOUNG, E. S. HAURWITZ, *Phys. Rev.* **48**, 948 (1935).
- [42] N. MULLER, D. E. PRITCHARD, *J. chem. Phys.* **31**, 768 (1959).
- [43] N. MULLER, D. E. PRITCHARD, *J. chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
- [44] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. chem. Phys.* **31**, 1428 (1959).
- [45] G. F. NEWELL, *Phys. Rev.* **78**, 711 (1950).
- [46] M. E. PACKARD, J. T. ARNOLD, *Phys. Rev.* **83**, 210 (1951).
- [47] L. PAULING, *J. chem. Phys.* **1**, 280 (1933).
- [48] J. A. POPLE, *Molecular Phys.* **1**, 216 (1958).
- [49] W. G. PROCTOR, F. C. YU, *Phys. Rev.* **81**, 20 (1951).
- [50] M. H. L. PRYCE, K. W. H. STEVENS, *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 36 (1950).
- [51] N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).
- [52] N. F. RAMSEY, E. M. PURCELL, *Phys. Rev.* **85**, 143 (1952).
- [53] J. M. ROCARD, P. J. FRANK, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **246**, 2466 (1958).
- [54] D. P. ROUX, *Helv. phys. Acta* **31**, 511 (1958).
- [55] J. N. SHOOLERY, *J. chem. Phys.* **31**, 1427 (1959).
- [56] M. J. STEPHEN, *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 274 (1957).
- [57] J. H. VAN VLECK, *J. chem. Phys.* **1**, 219 (1933).
- [58] J. H. VAN VLECK, *J. chem. Phys.* **2**, 20 (1934).
- [59] H. H. VOGEL, *J. chem. Phys.* **4**, 581 (1936).
- [60] G. A. WILLIAMS, H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Phys.* **30**, 717 (1959).

Während der Drucklegung erschienene Arbeiten:

- [61] R. J. ABRAHAM, J. A. POPLE, *Molecular Phys.* **3**, 609 (1960).
- [62] S. ALEXANDER, *J. chem. Phys.* **34**, 106 (1961).
- [63] R. A. BERNHEIM, T. P. DAS, *J. chem. Phys.* **33**, 1813 (1960).
- [64] L. M. CRAPO, C. H. SEDERHOLM, *J. chem. Phys.* **33**, 1583 (1960).
- [65] D. R. DAVIS, R. P. LUTZ, J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 246 (1961).
- [66] A. ERBEIA, *C. R. Acad. Sci., Paris* **251**, 1493 (1960).
- [67] J. V. HATTON, R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 315 (1960).
- [68] H. G. HECHT, D. M. GRANT, H. EYRING, *Molecular Phys.* **3**, 577 (1960).
- [69] R. A. HOFFMAN, *Molecular Phys.* **1**, 326 (1958).
- [70] M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4431 (1960).
- [71] M. KARPLUS, *Rev. mod. Phys.* **32**, 455 (1960).
- [72] M. KARPLUS, *J. chem. Phys.* **33**, 941 (1960).
- [73] M. KARPLUS, *J. chem. Phys.* **33**, 1842 (1960).
- [74] A. D. McLACHLAN, *J. chem. Phys.* **33**, 941 (1960).
- [75] R. McWEENY, Y. MIZUNO, *Proc. Roy. Soc. A* **259**, 554 (1961).
- [76] T. SCHAEFER, W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.* **37**, 2078 (1959).
- [77] J. C. SCHUG, P. E. McMAHON, H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Phys.* **33**, 843 (1960).

Die Theorie hochaufgelöster Kerninduktionssignale

III. Die Berechnung der Kerninduktionsspektren

J. RANFT

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Inhalt

A. Einleitung. 211

B. Der Hamiltonoperator 212

C. Die störungstheoretische Berechnung der Spektren 214

1. Einfache Regeln für die Multiplettaufspaltung 214

2. Näherungen höherer Ordnung 217

D. Die exakte Berechnung der Spektren 220

1. Der Lösungsweg 220

2. Die Berechnung der Matrixelemente 221

3. Gruppentheoretische Hilfsmittel 221

4. Auswahlregeln 225

5. Beispiele 226

a) Der Typ AB 227

b) Der Typ AB^2 228

c) Der Typ ABX 232

d) Der Typ A^2B^3 235

e) Der Typ AB^n 236

E. Andere Hilfsmittel zur Analyse der Spektren 240

1. Die Momentenmethode 240

2. Die Doppelfrequenzmethode. 247

3. Weitere Methoden 251

A. Einleitung

In diesem Abschnitt besprechen wir die Methoden der Berechnung der Spektren aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Kerne in den Molekülen bzw. zur Analyse der experimentell aufgenommenen Spektren. Die uns

interessierenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind nicht unmittelbar meßbar, sondern hängen manchmal in ziemlich komplizierter Weise von den Spektren ab. Das Aussehen und die Kompliziertheit der Spektren hängt einerseits von der Anzahl der dazu beitragenden nichtäquivalenten Kerne im Molekül und andererseits von dem Verhältnis der Größen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ab. Sind nur wenige Kerne beteiligt und ist die chemische Verschiebung wesentlich größer als die Kopplungskonstante, dann ist die Form des Spektrums leicht zu überblicken und die Berechnung kann einfach mit Hilfe der Störungstheorie erfolgen. Wenn die Kopplungskonstanten jedoch in die Größenordnungen der chemischen Verschiebungen kommen oder größer werden, werden die Spektren komplizierter und können nur noch durch die exakte Lösung des quantenmechanischen Problems berechnet werden. Bei symmetrischen Molekülen kann diese Berechnung durch Verwendung gruppentheoretischer Hilfsmittel vereinfacht werden. Wenn dies nicht der Fall ist, sind oftmals keine analytischen Ausdrücke für die Energieeigenwerte mehr herleitbar, weil die Ordnungen der Säkulargleichungen zu hoch werden. Es kann dann nur noch sukzessive numerisch versucht werden, die Konstanten, die das Spektrum erklären, zu finden. In solchen Fällen kann manchmal die Momentenmethode die Zuordnung der Spektren erleichtern.

B. Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator, mit dessen Hilfe alle auftretenden Spektren erklärt werden können, hat, wie schon HAHN und MAXWELL [32, II 21] und auch GUTOWSKY, MC CALL und SLICHTER [II 17] feststellten, folgende außerordentlich einfache Gestalt:

$$\hat{H}' = -\hbar \left[\sum_R \omega_R I_{Rz} + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} 2\pi J_{RS} \mathbf{I}_R \cdot \mathbf{I}_S \right]. \quad (1)$$

Dabei ist

$$\omega_R = \gamma_R H_R, \quad H_R = H_0 - \Delta H_R, \quad \Delta H_R = \delta_R H_0. \quad (2)$$

Experimentell meßbar sind nicht die δ_R , die Abschirmkonstanten, sondern nur deren Differenzen

$$\delta = \delta_R - \delta_S = \frac{\omega_S - \omega_R}{\omega_R} = \frac{H_S - H_R}{H_R}, \quad (3)$$

die chemischen Verschiebungen der Kerne R und S . Wir lassen der Einfachheit halber aus dem Hamiltonoperator (1) noch \hbar weg und messen im folgenden Energien durchweg im Frequenzmaßstab. Es wird damit

$$\hat{H} = - \left[\sum_R \nu_R I_{zR} + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} J_{RS} \mathbf{I}_R \cdot \mathbf{I}_S \right]. \quad (4)$$

Dieser Hamiltonoperator läßt sich in den meisten Fällen noch vereinfachen. Oftmals sind in einem Molekül mehrere *äquivalente Kerne* enthalten, die sich 1. an strukturell gleichartigen Orten im Molekül befinden, 2. die gleichen Abschirmkonstanten haben und 3. dieselben Kopplungskonstanten mit allen anderen

magnetischen Kernen des Moleküls haben. Im allgemeinen nimmt man die Bedingung 3 nicht mit zur Kennzeichnung äquivalenter Kerne, dadurch entsteht aber nur unnötige Verwirrung. Als Beispiel betrachten wir das Molekül BrF_5 , Bild 1. Aus der Symmetrie sieht man, daß die 4 F_B -Kerne dieselbe Abschirmkonstante und dieselben Kopplungskonstanten zu F_A haben müssen. F_A stellt eine und die vier F_B eine andere Gruppe äquivalenter Kerne im Sinne der obigen Definition dar. Das Molekül PF_3 (pyramidenförmig) ist ein anderes derartiges Beispiel. Bezeichnen die Indices A, B, \dots jeweils Gruppen äquivalenter Kerne, wird (4) zu

$$\hat{H} = - \left[\sum_A \nu_A F_{zA} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} J_{AB} \mathbf{F}_A \cdot \mathbf{F}_B \right] \quad (5)$$

mit

$$\mathbf{F}_A = \sum_j \mathbf{I}_{Aj}. \quad (6)$$

In (5) sind die Terme mit den gegenseitigen Kopplungen der Kerne einer äquivalenten Gruppe, also die $-J_{Aij} \mathbf{I}_{Ai} \cdot \mathbf{I}_{Aj}$ weggelassen worden, denn diese Terme beeinflussen zwar die Energiterme des Spinsystems, nicht aber die allein beobachtbaren Übergangsfrequenzen.

Diese Tatsache kann wie folgt bewiesen werden:

Wir betrachten eine Probe mit zwei Gruppen äquivalenter Kerne A und B . Die Probe befindet sich innerhalb einer Hochfrequenzspule, deren Achse in x -Richtung senkrecht zum H_0 -Feld verläuft. Es wird die Komponente der gesamten Kernmagnetisierung längs der Spulenchaxe gemessen, dies entspricht dem Erwartungswert $\langle \psi | M_x | \psi \rangle$ des Operators M_x

$$M_x = \gamma_A \hbar F_{Ax} + \gamma_B \hbar F_{Bx}. \quad (7)$$

Da $\langle \psi | M_x | \psi \rangle$ zeitveränderlich ist, induziert es eine Spannung in der Spule. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für das System lautet:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \Psi \quad (8)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & -\hbar \left[\nu_A F_{Az} + \nu_B F_{Bz} + J_{AB} \mathbf{F}_A \cdot \mathbf{F}_B + \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_A H_{Ax}}{2\pi} \sin \omega t F_{Ax} + \frac{\gamma_B H_{Bx}}{2\pi} \sin \omega t F_{Bx} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

und

$$\hat{H}_1 = \hbar \left[-\sum_{ij} J_{Aij} \mathbf{I}_{Ai} \cdot \mathbf{I}_{Aj} - \sum_{kl} J_{Bkl} \mathbf{I}_{Bk} \cdot \mathbf{I}_{Bl} \right]. \quad (10)$$

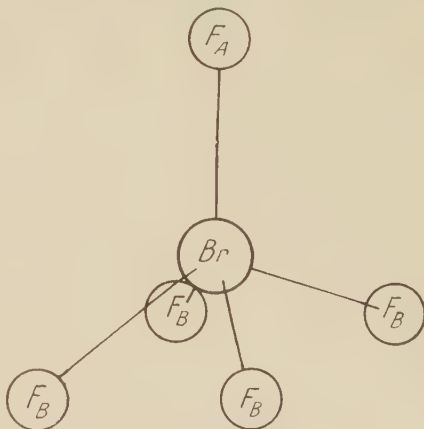


Bild 1. Modell von BrF_5

Die Terme mit H_{Ax} und H_{Bx} rühren vom Wechselfeld mit der Frequenz ω her. Wir zeigen, daß $\langle \psi | M_x | \psi \rangle$ nicht durch \hat{H}_1 beeinflußt wird. Wir führen die Transformation durch

$$\Phi = \psi \exp \left(\frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right). \quad (11)$$

Für Φ gilt, da \hat{H}_1 nicht explizit von der Zeit abhängt

$$\hat{H}'_0 \Phi = - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (12)$$

mit

$$\hat{H}'_0 = \exp \left(\frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) \hat{H}_0 \exp \left(- \frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) \quad (13)$$

und weiter, da \hat{H}_0 und \hat{H}_1 vertauschbar sind

$$\hat{H}_0 \Phi = - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t}. \quad (14)$$

Φ entwickelt sich also zeitlich so, als sei \hat{H}_1 nicht vorhanden, und stellt damit die Lösung des vereinfachten Systems ohne Wechselwirkungen zwischen den Kernspins äquivalenter Gruppen dar. Wir drücken die beobachtbare Größe $\langle \psi | M_x | \psi \rangle$ mit Hilfe der Φ aus und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \psi | M_x | \psi \rangle &= \left\langle \exp \left(- \frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) \Phi | M_x | \exp \left(- \frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) \Phi \right\rangle = \\ &= \left\langle \Phi \left| \exp \left(\frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) M_x \exp \left(- \frac{i \hat{H}_1 t}{\hbar} \right) \right| \Phi \right\rangle = \\ &= \langle \Phi | M_x | \Phi \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

da \hat{H}_1 und M_x vertauschbar sind. Damit ist die Unabhängigkeit des Spektrums von \hat{H}_1 bewiesen, unabhängig davon, wie groß \hat{H}_1 ist.

C. Die störungstheoretische Berechnung der Spektren

1. Einfache Regeln für die Multiplettaufspaltung

Um den Typ eines Spinsystems, von dem das Spektrum berechnet werden soll, zu kennzeichnen, verwendet man folgende Abkürzungen: A^n heißt eine Gruppe mit n äquivalenten Kernen. $A^n B^m$ heißt zwei Spingruppen, deren gegenseitige Kopplungskonstante in derselben Größenordnung ist wie die chemische Verschiebung zwischen ihnen (benachbarte Buchstaben). $A^n X^p$ heißt zwei Spingruppen, deren chemische Verschiebung groß gegen die Kopplungskonstante ist. Zum Beispiel gehören Kerne verschiedener Elemente immer zu diesem Typ.

Zum Beispiel $\text{PF}_3 = AX^3$. Kerne derselben Sorte, mit gleichen Abschirmkonstanten, die aber verschiedene Kopplungskonstanten mit anderen Kernen im Molekül haben können, bezeichnen wir z. B. für $\text{H}_2\text{C} = \text{CF}_2$ abweichend vom allgemeinen Gebrauch, der hier auch A^2X^2 setzt, mit $AA'XX'$. Der Nutzen dieser Kennzeichnung liegt darin, daß sich die Spektren verschiedener Moleküle desselben Typs sehr ähneln und auch die Formeln für die Berechnung gleich sind.

Der einfachste Fall eines Spektrums liegt vor, wenn wir ein Spinsystem haben, in dem keine Kopplungskonstanten zu berücksichtigen sind. Dies tritt z. B. immer beim Fall $A^n P^m X^p \dots$, einer willkürlichen Anzahl von Gruppen auf, die zu derselben oder zu verschiedenen Kernsorten gehören können, wenn das Auflösungsvermögen

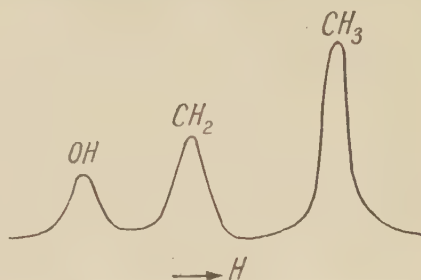


Bild 2. Wenig aufgelöstes Protonenresonanzspektrum von Äthylalkohol [8]

nicht groß genug ist, um die durch die Spinkopplung hervorgerufenen Linienaufspaltungen aufzulösen oder auch, wenn keine Spinkopplung auftritt. Ein Beispiel dafür ist das mit geringer Auflösung aufgenommene Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bild 2. Die drei Linien sind den CH_3 , CH_2 und OH -Protonen zuzuordnen. Die Intensität der Linien ist einfach ein Maß für die Anzahl der Spins in den betreffenden Gruppen. Wir haben

$$\hat{H} = - \sum_A \nu_A F_{zA}, \quad (16)$$

$$E(m_A, m_B, m_C) = - \sum_A \nu_A m_A, \quad (17)$$

$$\nu = \nu_A; \quad \nu_B; \quad \nu_C. \quad (18)$$

Dabei gelten die Auswahlregeln

$$\begin{aligned} \Delta F_A = \Delta F_B = \Delta F_C = 0, \\ \Delta m_A = \begin{matrix} \pm 1 \\ 0 \end{matrix}, \quad \Delta m_B = \begin{matrix} 0 \\ \pm 1 \end{matrix}, \quad \Delta m_C = \begin{matrix} 0 \\ \pm 1 \end{matrix}. \end{aligned} \quad (19)$$

Im Fall $A^n P^m X^p$ genügt zur Berechnung der Energieniveaus im allgemeinen die Störungsrechnung. GUTOWSKY, MCCALL und SLICHTER [11 17] führten eine Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung in den Energieniveaus durch. ANDERSON [5] veröffentlichte eine Berechnung der Energieniveaus bis zur dritten Ordnung und der Eigenfunktionen erster Ordnung.

Wir führen $I_{A\pm} = I_{Ax} \pm iI_{Ay}$ ein und schreiben den Hamiltonoperator (5) wie folgt:

$$\hat{H} = - \left[\sum_R \nu_R I_{zR} + \frac{1}{2} \sum_{R \neq S} J_{RS} (I_{Rz} I_{Sz} + I_{R+} I_{S-}) \right]. \quad (20)$$

Unter Verwendung der Matrixelemente für I_{Rz} und $I_{R\pm}$ in der Darstellung, in der I_R^2 und I_{Rz} diagonal mit den Eigenwerten $I_R(I_R + 1)$ und m_R sind [27], erhalten

wir folgende Matrixelemente des Hamiltonoperators (20)

$$\langle m_R, m_S, \dots | \hat{H} | m_R, m_S, \dots \rangle = - \sum_R v_R m_R - \frac{1}{2} \sum_{R \neq S} J_{RS} m_R m_S \quad (21)$$

und

$$\begin{aligned} & \langle \dots, m_R, m_S, \dots | \hat{H} | \dots, m_R - 1, m_S + 1, \dots \rangle = \\ & = - \frac{1}{2} J_{RS} [(I_R - m_R + 1)(I_R + m_R)(I_S - m_S)(I_S + m_S + 1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Alle anderen Matrixelemente sind Null.

Wir gehen von (16) als dem ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 mit der Energie E^0 (17) aus und nehmen an, daß der Spinkopplungsterm

$$\hat{H}_1 = - \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} J_{RS} [I_{Rz} I_{Sz} + I_{R+} I_{S-}] \quad (23)$$

eine kleine Störung ist. Dann kommen als Korrektur erster Ordnung zu den Energieniveaus die diagonalen Matrixelemente von \hat{H}_1 in Frage

$$E^{(1)}(m_R, m_S, \dots) = - \frac{1}{2} \sum_R \sum_{S \neq R} J_{RS} m_R m_S. \quad (24)$$

Daraus erhält man mit den Auswahlregeln (19) die Linien

$$\nu = \nu_R + \sum_{S \neq R} J_{RS} m_S. \quad (25)$$

Die infolge der Bedingung $\nu_0 \delta_{RS} \gg J_{RS}$ weit voneinander entfernten liegenden Linienspektren der einzelnen Gruppen bestehen aus je einem Multiplett. Die

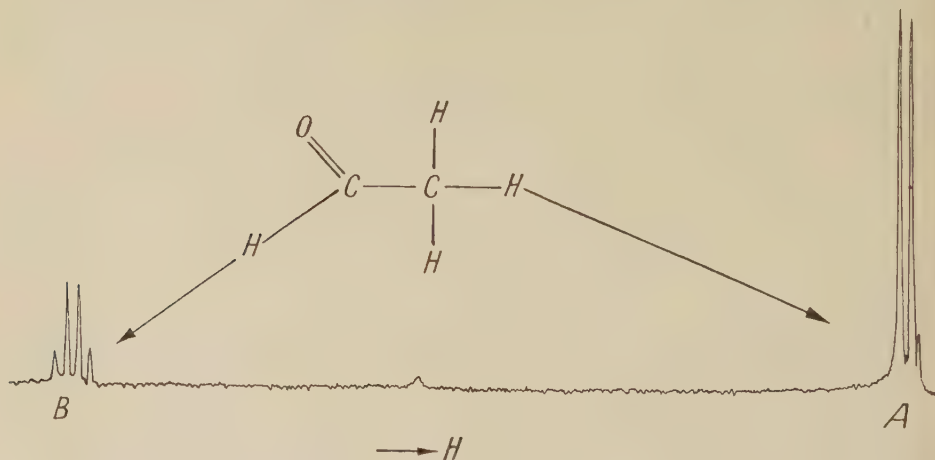


Bild 3. H-Resonanz von Acetaldehyd bei 25 HMz, Trüb-Täuber-Spektrometer

Anzahl der Linien hängt von der Anzahl der verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Spins der anderen in der Probe enthaltenen Gruppen ab. Bei zwei Gruppen A und B gibt es also in der Gruppe A $2n_B I_B + 1$ und in der Gruppe B $2n_A I_A + 1$ Linien mit dem Abstand J_{AB} . Nach GUTOWSKY, MCCALL und SLICHTER [11 17]

verhalten sich die Intensitäten dieser Linien entsprechend der Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten der Spins in der anderen Gruppe in den einzelnen Zuständen wie $\binom{n_B}{r-1}$ für Gruppe A und $\binom{n_A}{r-1}$ für Gruppe B. In Bild 3 ist das H-Spektrum von Acetaldehyd gezeigt. Die Gruppe A besteht aus den CH_3 -Protonen, die andere B besteht aus dem CHO-Proton. A besteht aus zwei Linien ($2 \cdot \frac{1}{2} + 1$)

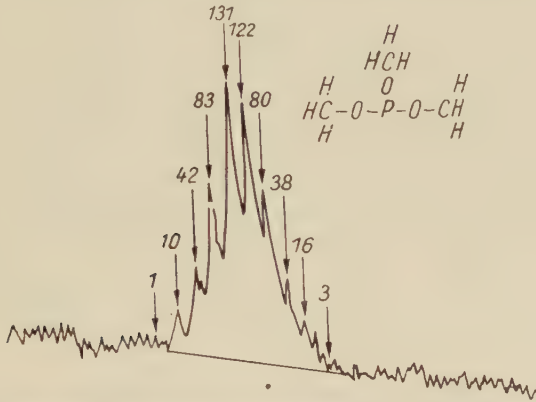


Bild 4. P^{31} -Resonanz von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. Das Multiplett entsteht infolge der Kopplung des P mit den 9 äquivalenten Protonen der Methylgruppen. Die Zahlen geben die Intensitäten der einzelnen Linien an. Die theoretischen Intensitäten sind 1, 9, 36, 84, 126, 126, 84, 36, 9, 1 [17]

und B aus vier Linien ($2 \cdot \frac{3}{2} + 1$). Die Linienaufspaltungen der Gruppe A und B sind identisch und gleich J_{AB} . Die Gesamtintensitäten der beiden Liniengruppen sind der Anzahl der Spins in den Gruppen proportional und die Intensitäten der Linien in einem Multiplett gehorchen den obigen Regeln. Das P^{31} -Spektrum von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in Bild 4 ist ein weiteres Beispiel. Entsprechend der 10 Einstellungsmöglichkeiten des Spins $I = 4,5$ der Gruppe der 9 äquivalenten Protonen ist die Resonanz in 10 Linien aufgespalten.

2. Näherungen höherer Ordnung

Die Störungstheorie zweiter Ordnung liefert folgenden Korrekturterm zur Energie

$$E^{(2)}(i) = \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \hat{H}_1 | j \rangle \langle j | \hat{H}_1 | i \rangle}{E^{(0)}(i) - E^{(0)}(j)}. \quad (26)$$

Dabei soll mit i, j je ein System von Quantenzahlen $I_A, I_B, \dots, m_A, m_B, \dots$ des ungestörten Systems bezeichnet werden. Mit Hilfe der Matrixelemente (22) erhalten wir

$$E^{(2)}(m_A, m_B, \dots) = - \frac{1}{4} \sum_{\substack{R=A,B \\ S \neq R}} \frac{J_{RS}^2}{\nu_R - \nu_S} \times [m_R(I_S^2 + I_S - m_S^2) - m_S(I_R^2 + I_R - m_R^2)] \quad (27)$$

und die Übergangsfrequenzen für Übergänge zwischen den Termen $E(m_A, m_B, \dots)$ und $E(m_A - 1, m_B, \dots)$ bis zur zweiten Ordnung

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_A + \sum_{R \neq A} J_{AR} m_R + \frac{1}{2} \sum_{R \neq A} \frac{J_{AR}^2}{\nu_A - \nu_R} \times \\ &\times [I_R(I_R + 1) - m_R(m_R + 1) + 2m_A m_R]. \end{aligned} \quad (28)$$

Wenn man das Spektrum mit dieser Genauigkeit auflösen kann, entstehen also wesentlich mehr Linien. Es wird die Entartung der I_R -Werte bei Übergängen der Gruppe A aufgehoben, d. h. jede Linie spaltet noch je nach der Anzahl der verschiedenen möglichen I_R -Werte auf. Die m_A -Entartung wird ebenfalls aufgehoben, wenn $m_R \neq 0$. Es entstehen Linienaufspaltungen je nach der Anzahl der verschiedenen möglichen m_A des betreffenden Übergangs. Wenn nun noch Abweichungen des berechneten Spektrums vom experimentellen auftreten, kann man auch noch die Korrektur dritter Ordnung berücksichtigen.

$$E^{(3)}(i) = \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \hat{H}_1 | j \rangle [\langle j | \hat{H}_1 | k \rangle - E^{(1)} \delta_{jk}]}{E^{(0)}(i) - E^{(0)}(j)} \cdot \frac{\langle k | \hat{H}_1 | i \rangle}{E^{(0)}(i) - E^{(0)}(k)}. \quad (29)$$

Wenn wir die Werte der Matrixelemente einsetzen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} E^{(3)}(m_A, m_B, \dots) &= \sum_R \sum_{S \neq R} \frac{J_{RS}^2 F(R)}{2(\nu_R - \nu_S)^2} \left[\frac{1}{2} F(S) + m_S(1 - m_S + m_R) \right] + \\ &+ \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{T \neq R, S} \frac{J_{RS}^2 J_{RT} m_T}{2(\nu_R - \nu_S)^2} [F(S) m_R - F(R) m_S] + \\ &+ \sum_R \sum_{S \neq R} \sum_{T \neq R, S} \frac{J_{RS} J_{ST} J_{TR} F(T) m_R m_S}{2(\nu_S - \nu_T)(\nu_T - \nu_R)}, \\ F(R) &= (I_R - m_R)(I_R + m_R + 1). \end{aligned} \quad (30)$$

Die Wellenfunktion erster Ordnung erhalten wir mit Hilfe folgender Formel:

$$v(i) = u(i) + \sum_{j \neq i} \frac{u(j) \langle j | \hat{H}_1 | i \rangle}{E^{(0)}(i) - E^{(0)}(j)}. \quad (31)$$

Dabei ist $u(i)$ die Spineigenfunktion des ungestörten Systems. Setzen wir die Matrixelemente ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} v(m_A, m_B, \dots) &= u(m_A, m_B, \dots) + \frac{1}{4} \sum_R \sum_{S \neq R} \frac{J_{RS}}{\nu_R - \nu_S} \times \\ &\times \{G(m_R) G(m_S + 1) u(\dots, m_R - 1, m_S - 1, \dots) - \\ &- G(m_R + 1) G(m_S) u(\dots, m_R + 1, m_S - 1, \dots)\}, \\ G(m_R) &= [(I_R - m_R + 1)(I_R + m_R)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (32)$$

Der zeitabhängige Störoperator $\hat{H}(H_1)$ infolge des hochfrequenten H_1 -Feldes in γ -Richtung lautet

$$\hat{H}(H_1) = -\frac{\gamma H_1}{2\pi} \cos(2\pi\nu_1 t) \sum_R (I_{R+} + I_{R-}). \quad (33)$$

Resonanz tritt ein, wenn die Frequenz ν_1 des HF-Feldes die Bedingung $\pm \nu_1 = E(i) - E(j)$ erfüllt. Unter den Bedingungen der hochauflösenden Kernresonanz kann man das von BLOCH [13] erhaltene Resultat verwenden, daß die

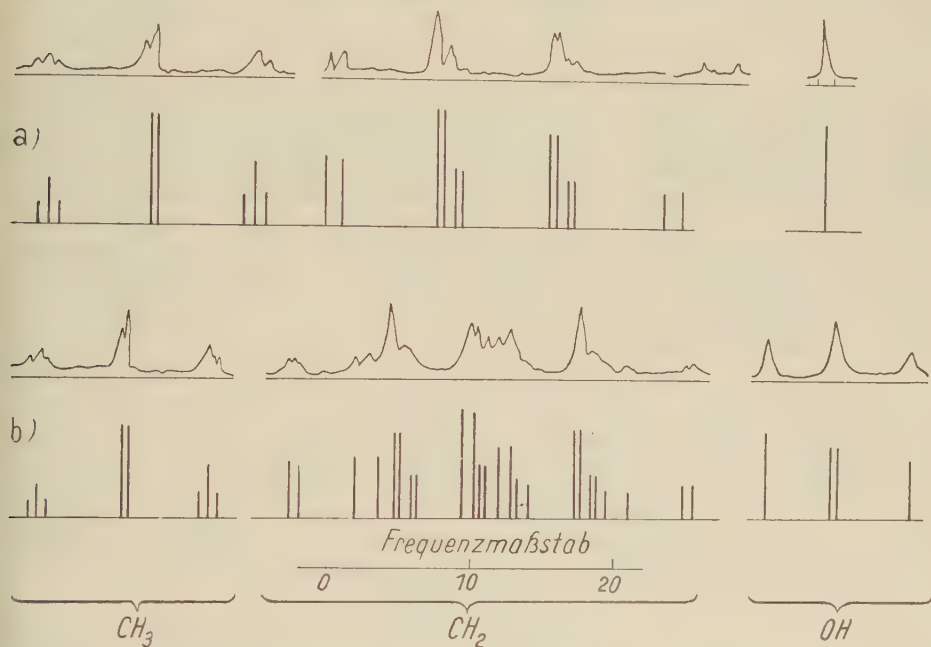


Bild 5. Hochaufgelöste Protonenresonanzspektren der CH_3 -, CH_2 - und OH -Gruppen von Äthylalkohol [8]. a) mit Wasser verunreinigt, b) wasserfrei

integrierte Intensität jeder Resonanzlinie dem absoluten Quadrat des entsprechenden Matrixelementes von $I_+ = \sum_R I_{R+}$ oder $I_- = \sum_R I_{R-}$ proportional ist. Die Berechnung der maximalen Linienhöhe ist wesentlich schwieriger, da dazu die Kenntnis der Linienbreiten nötig ist.

Dieses Matrixelement liefert auch die Auswahlregeln für Übergänge zwischen den verschiedenen Energietermen. Erlaubt sind Übergänge zwischen Termen, zwischen denen ein nichtverschwindendes Matrixelement existiert. Die sich ergebenden Auswahlregeln sind schon in Gleichung (19) angegeben.

Unter Verwendung der obigen Wellenfunktionen erster Ordnung erhielt ANDERSON [5] die Intensität für einen Übergang zwischen den Zuständen mit den Energien $E(m_A, m_B, \dots)$ und $E(m_A - 1, m_B, \dots)$ proportional zu

$$(I_A - m_A + 1)(I_A + m_A) \left[1 - \sum_{R \neq A} \frac{2J_{AR} m_R}{\nu_A - \nu_R} \right]. \quad (34)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, daß sehr oft an einer Linie mehrere Übergänge beteiligt sind. Die Intensitäten dieser Übergänge müssen addiert werden, um die tatsächliche Linienintensität zu erhalten.

Als Beispiel für die Anwendung der Störungsrechnung bis zur dritten Ordnung weisen wir auf die Behandlung des Spektrums von Äthylalkohol (Bild 5) nach ARNOLD [8] hin.

D. Die exakte Berechnung der Spektren

1. Der Lösungsweg

In komplizierteren Fällen, d. h. wenn die Kopplungskonstante in derselben Größenordnung wie die chemische Verschiebung liegt, genügt die störungstheoretische Behandlung nicht mehr zur Erklärung der Spektren. Wir müssen die Energieniveaus in diesem Fall durch die exakte Lösung der Säkulargleichung bestimmen. Wir bezeichnen mit ψ_i und ψ_i^0 die Eigenfunktionen von \hat{H} bzw. \hat{H}_0 und mit E_i bzw. E_i^0 die entsprechenden Energieeigenwerte. Dabei werden die Spineigenfunktionen nullter Ordnung im allgemeinen als Spinproduktfunktionen der Art $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\dots = \alpha\beta\alpha\beta\dots$ angesetzt. Durch die Lösung der Säkulargleichung

$$|H_{mn} - E\delta_{mn}| = 0 \quad (35)$$

erhalten wir die exakten Energieeigenwerte E . Es ist dabei in (35)

$$H_{mn} = \langle \psi_m^0 | \hat{H} | \psi_n^0 \rangle. \quad (36)$$

Die exakten Eigenfunktionen ψ_m des vollständigen Hamiltonoperators \hat{H} zum Eigenwert E_m erhalten wir als Linearkombination aus den ψ_n^0

$$\psi_m = \sum_n a_{mn} \psi_n^0. \quad (37)$$

Die a_{mn} werden dabei als Lösung des folgenden Gleichungssystems bestimmt.

$$\sum_n [H_{en} - \delta_{en} E_m] a_{mn} = 0. \quad (38)$$

Die Intensitäten der Linien und die Auswahlregeln erhalten wir schließlich mit Hilfe der Eigenfunktionen ψ_m als proportional zum Ausdruck

$$\left\langle \psi_m \left| \sum_k I_{+k} \right| \psi_n \right\rangle^2. \quad (39)$$

Damit ist das Problem der Berechnung des Spektrums allgemein gelöst. Es ergeben sich aber bei der wirklichen Durchführung dieser Rechnungen teilweise erhebliche Schwierigkeiten. Die Säkulargleichung (35) ist vom Grade 2^p , wenn p die Anzahl der Kerne im Molekül mit dem Spin $1/2$ ist. Eine exakte Berechnung der Energieeigenwerte wird also schon bei Systemen mit wenigen Kernspins sehr schwierig. Diese Säkulargleichung kann allerdings in ein Produkt von Gleichungen geringerer Ordnung zerlegt werden, da 1. zwischen Zuständen mit verschiedener z -Kom-

ponente des Gesamtspins aller Kerne keine Matrixelemente auftreten und 2. auch durch gruppentheoretische Hilfsmittel der Grad der Säkulargleichung weiter erniedrigt werden kann.

2. Die Berechnung der Matrixelemente

Da bei der Aufstellung der Säkulargleichung im allgemeinen sehr viele Matrixelemente mit den Spinproduktfunktionen ψ_n^0 zu berechnen sind, ist es zweckmäßig, für diese Matrixelemente einfache Regeln aufzustellen [42, 27]. Zur Berechnung der Matrixelemente von \hat{H}_1 benötigen wir $\langle \psi_n^0 | J_{pq} \mathbf{I}_p \cdot \mathbf{I}_q | \psi_m^0 \rangle$. Man erhält leicht

$$\langle \psi_n^0 | J_{pq} \mathbf{I}_p \cdot \mathbf{I}_q | \psi_n^0 \rangle = m_p m_q J_{pq} = \pm \frac{1}{4} J_{pq} \quad (40)$$

bei $I = 1/2$, je nachdem, ob die Spins p und q parallel oder antiparallel sind und

$$\langle \psi_n^0 | J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j | \psi_m^0 \rangle = \frac{1}{2} U J_{ij}, \quad (41)$$

wobei

$$U = [S_i(S_i + 1) - m_i(m_i \pm 1)]^{1/2} [S_j(S_j + 1) - m_j(m_j \mp 1)]^{1/2} = 1 \quad (42)$$

bei $I = 1/2$, wenn $I_{zin} = I_{zim} \pm 1$, $I_{zin} = I_{jim} \mp 1$ und alle anderen $\Delta I_z = 0$. In allen anderen Fällen ist $U = 0$.

Eine weitere vereinfachende Regel veröffentlichte CORIO [24]. Sie besagt, daß die Matrixelemente von \hat{H}_1 nicht vom Vorzeichen von F_z der z -Komponente des Gesamtspins F abhängen. Die Matrixelemente von \hat{H}_0 von Spineigenfunktionen mit F_z -Eigenwerten entgegengesetzten Vorzeichens unterscheiden sich dagegen um das Vorzeichen.

3. Gruppentheoretische Hilfsmittel

Erstmals schlugen McCONNELL, McLEAN und REILLY [42] die Anwendung gruppentheoretischer Methoden zur Berechnung der Spektren der hochauflösenden Kernresonanz vor. Eine weitere grundlegende Arbeit stammt von WILSON [95].

In symmetrischen Molekülen sind einige der Kopplungskonstanten J_{ij} immer identisch. Der Hamiltonoperator \hat{H} bleibt ungeändert, wenn eine Permutation der symmetrisch äquivalenten Kerne durchgeführt wird, die einer Symmetrieeoperation der Punktgruppe des Moleküls im Gleichgewichtszustand entspricht. Auch die Wellenfunktionen müssen den üblichen gruppentheoretischen Beschränkungen genügen, d. h. jede Funktion oder jeder entartete Satz von Funktionen muß sich so transformieren wie eine Darstellung der Punktgruppe des Moleküls. Zustände, die zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören, können sich nicht gegenseitig stören.

Als erstes bestimmt man die ungestörten Wellenfunktionen ψ_n^0 des Operators \hat{H}_0 und ermittelt, welche irreduziblen Darstellungen sie enthalten. Wir betrachten vorerst nur eine Gruppe X symmetrisch äquivalenter Kerne und davon nur einen Wert $F_{zX} = \sum_i I_{ziX}$ der z -Komponente des Gesamtspins dieser Gruppe X . Unter symmetrisch äquivalent verstehen wir Kerne, die durch eine der Symmetrie-

operationen der Punktgruppe ausgetauscht werden. Symmetrisch äquivalente Kerne haben nicht notwendigerweise gleiche Kopplungskonstanten mit den anderen Kernen. In unserer Schreibweise müssen wir also die Gruppe X unter Umständen als $XX'X'' \dots$ bezeichnen. Für X können wir einfache Produktwellenfunktionen aufstellen, wie $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ für $F_{zX} = 1/2$. Diese Produkteigenfunktionen können weiter in sogenannte äquivalente Sätze eingeteilt werden. Alle Spinproduktfunktionen eines äquivalenten Satzes können aus einer dazugehörigen durch die Ausübung der Symmetrioperationen des Moleküls erhalten werden. Zur Reduktion dieser reduziblen Darstellungen auf die irreduziblen Darstellungen benötigen wir die sogenannten Charaktere χ_P für den gegebenen Satz von Spinproduktfunktionen ψ_n^0 und die Permutationsoperationen P der Gruppe. Diese Charaktere erhalten wir als Anzahl der Spinproduktfunktionen des gegebenen Satzes, die durch P nicht in andere Funktionen des Satzes überführt werden. Wir behandeln drei Wasserstoffkerne, die zur Punktgruppe D_3 gehören, wie z. B. in 1,3,5-Trifluorbenzol. Für die drei Kerne ist ein F_{zH} von $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ möglich. D_3 besteht aus den folgenden sechs Permutationen, die entsprechend der eckigen Klammern in Klassen eingeteilt werden: $[I]$ (Identität), $[(123) (132)]$, $[(12) (23) (31)]$. Für $F_{zH} = 1/2$ gibt es $\beta_1\alpha_2\alpha_3, \alpha_1\beta_2\alpha_3, \alpha_1\alpha_2\beta_3$ als Darstellung. Die Charaktere für die drei Permutationsklassen sind 3, 0, 1. Die gruppentheoretische Formel

$$n_\gamma = \frac{1}{g} \sum_C g_C \chi_C \chi_C^{(\gamma)} \quad (43)$$

liefert die Anzahl n_γ , der Funktionen, oder entarteten Funktionensätze in jeder irreduziblen Darstellung Γ_γ der Gruppe, die aus den obigen reduziblen Darstellungen gebildet werden können. g ist die Gesamtanzahl der Gruppenoperationen (6), g_C ist die Anzahl der Operationen in Klasse C (1, 2, 3), χ_C sind die oben gefundenen Charaktere (3, 0, 2) und $\chi_C^{(\gamma)}$ sind die Charaktere der irreduziblen Darstellungen. Die $\chi_C^{(\gamma)}$ liegen tabelliert vor, z. B. $[II\ 22]$. Für D_3 sind sie in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1
Charakterensystem der Gruppe D_3

Klasse Darstellung	E	$2C_3$	$3C_2'$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Es ergeben sich $n_{A_1} = 1, n_E = 1$, d. h. die drei obigen Wasserstoff-Spinproduktfunktionen können in eine Linearkombination der Darstellung A_1 und in ein entartetes Funktionenpaar der Darstellung E umgeformt werden. Dasselbe Verfahren können wir natürlich auch auf die F-Funktionen in dem betrachteten Molekül anwenden oder allgemein auf einen Satz Produktfunktionen eines beliebigen Satzes äquivalenter Kerne. Die Wellenfunktion des gesamten Moleküls erhalten wir durch Produktbildung aus den Wellenfunktionen der einzelnen Sätze äquivalenter Kerne. Die Symmetriedarstellungen, zu denen diese Produkte gehören, erhält man mit Hilfe der Multiplikationstabelle der Gruppe. Zum Beispiel ergibt das Produkt der je 2F- und H-Funktionen des obigen Moleküls mit F_{zH}

$= F_{zF} = 1/2$ der Darstellung $E: E \times E = A_1 + A_2 + E$. Den Wellenfunktionen jedes äquivalenten Satzes ist neben der Quantenzahl F_{zX} und der Symmetriedarstellung noch eine Multiplizität S bzw. ein Eigenwert des Operators F_X^2 , $F_X(F_X + 1)$ zuzuordnen. Dabei gilt $F(F + 1) = (S^2 - 1)/4$. Wir können diese Symmetriefunktionen daher mit

$$S(I_\gamma)_{F_{zX}} \quad (44)$$

bezeichnen. P_1 , F_{zX} und F_X^2 sind nur mit dem nur von den I_{Xi} abhängenden Teil des Hamiltonoperators vertauschbar. Die P und $F_z = \sum_X F_{zX}$ sind dagegen die einzigen Operatoren, die allgemein mit dem gesamten Hamiltonoperator des Moleküls vertauschbar sind. P sind dabei Symmetrieoperatoren, die für das ganze Molekül gelten, d. h. die allen Punktgruppen der symmetrisch äquivalenten Sätze X gemeinsam sind. In noch zu behandelnden Spezialfällen sind auch andere Operatoren mit \hat{H} vertauschbar.

Die Eigenfunktionen des gesamten Moleküls lassen sich also nur noch durch die Darstellung, zu der sie gehören, und durch den Wert von F_z , nicht mehr durch eine Multiplizität kennzeichnen. Gibt es mehrere Funktionen derselben Symmetrie und desselben F_z -Eigenwertes, dann muß man diese Funktionen willkürlich numerieren. Zwischen Zuständen gleicher Symmetrie und desselben F_z können prinzipiell Matrixelemente auftreten. Auf diese Art und Weise bleiben für das oben erwähnte Molekül $C_6H_5F_3$ noch Säkulargleichungen bis zur 6. Ordnung zu lösen.

In den Fällen, wo die einzelnen symmetrisch äquivalenten Sätze zu Kernen derselben Art gehören, zwischen denen nur kleine chemische Verschiebungen auftreten, so daß die ungestörten Zustände mit demselben F_z , aber verschiedenen F_{zX} energetisch eng beieinanderliegen, läßt sich an dieser Situation auch nichts ändern. Oftmals ist es aber so, wie z. B. bei obigem Beispiel, daß die ungestörten Zustände mit verschiedenen F_{zX} -Werten derselben Darstellung und desselben F_z -Wertes energetisch weit auseinanderliegen, so daß die Matrixelemente zwischen ihnen vernachlässigt werden können. In diesem Fall treten wesentlich weniger nicht-diagonale Matrixelemente auf, die Säkulargleichungen werden weiter in Faktoren zerlegt. Bei dem obigen Beispiel bleiben damit nur noch quadratische und kubische Säkulargleichungen übrig. Dies entspricht effektiv dem Fall, als seien auch die F_{zX} mit \hat{H} vertauschbar. Die Terme und Funktionen können dann auch noch nach den einzelnen F_{zX} -Werten gekennzeichnet werden.

Zur Konstruktion der Symmetrieeigenfunktionen der Gruppe X verwendet man die folgende Formel

$$\psi^\nu = \eta \sum_P \chi_P^{(\nu)} P \Phi_1. \quad (45)$$

Dabei ist ψ^ν eine Symmetrieeigenfunktion der Darstellung Γ_ν , η ein Normierungsfaktor, $\chi_P^{(\nu)}$ der Charakter der Permutation P und der Darstellung Γ_ν und Φ_1 eine Spinproduktfunktion. Im Fall $F_{zH} = 1/2$ gibt es $\beta_1\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_1\beta_2\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_2\beta_3$. Aus diesen drei Funktionen muß eine Linearkombination zu A_1 und ein entartetes Paar von Funktionen zu E gebildet werden. $P\Phi_1$ ist die Funktion, die durch Anwendung von P auf Φ_1 gebildet wird. Nimmt man $\beta_1\alpha_2\alpha_3$ als Φ_1 , dann erhält man

$$\psi^{(A_1)} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} (\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta), \quad (46)$$

$$\psi^{(E_a)} = h_a = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} (2\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta). \quad (47)$$

Die zweite Funktion des entarteten E -Paares erhalten wir, wenn wir $\Phi_2 = \alpha_1 \beta_2 \alpha_3$ statt Φ_1 nehmen und aus h_a und der erhaltenen zweiten Funktion eine zu h_a orthogonale Linearkombination h_b bilden.

$$\psi^{(E_b)} = h_b = (\frac{1}{2})^{1/2} (\alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta). \quad (48)$$

Tabelle 2

Spinfunktionen nullter Ordnung für symmetrisch äquivalente Kerne [42]

Kern- anzahl	Gruppe	Funktion	Bezeichnung
2	$D_{\infty h}$	$\alpha\alpha$	$3(A_{1g})_1$
2	$D_{\infty h}$	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$3(A_{1g})_0$
2	$D_{\infty h}$	$\beta\beta$	$3(A_{1g})_{-1}$
2	$D_{\infty h}$	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$1(A_{2u})_0$
3	D_{3h}	$\alpha\alpha\alpha$	$4(A'_1)_{3/2}$
3	D_{3h}	$(1/\sqrt{3})(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$	$4(A'_1)_{1/2}$
3	D_{3h}	$(1/\sqrt{3})(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)$	$4(A'_1)_{-1/2}$
3	D_{3h}	$\beta\beta\beta$	$4(A'_1)_{-3/2}$
3	D_{3h}	$\left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{6})(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha) \\ (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha) \end{array} \right\}$	$2(E')_{+1/2}$
3	D_{3h}	$\left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{6})(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - 2\alpha\beta\beta) \\ (1/\sqrt{2})(\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta) \end{array} \right\}$	$2(E')_{-1/2}$
4	D_{4h}	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$5(A_{1g})_2$
4	D_{4h}	$(1/2)(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha)$	$5(A_{1g})_1$
4	D_{4h}	$(1/\sqrt{6})(\alpha\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$	$5(A_{1g})_0$
4	D_{4h}	$(1/2)(\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta)$	$5(A_{1g})_{-1}$
4	D_{4h}	$\beta\beta\beta\beta$	$5(A_{1g})_{-2}$
4	D_{4h}	$(1/2)(\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)$	$3(B_{2g})_1$
4	D_{4h}	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha)$	$3(B_{2g})_0$
4	D_{4h}	$(1/2)(\beta\beta\beta\alpha - \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta)$	$3(B_{2g})_{-1}$
4	D_{4h}	$\left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\alpha) \\ (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha) \end{array} \right\}$	$3(E_u)_1$
4	D_{4h}	$\left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\alpha) \\ (1/\sqrt{2})(\alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta) \end{array} \right\}$	$3(E_u)_0$
4	D_{4h}	$\left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{2})(\beta\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta\beta) \\ (1/\sqrt{2})(\beta\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\beta) \end{array} \right\}$	$3(E_u)_{-1}$
4	D_{4h}	$(1/\sqrt{12})(\alpha\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha - 2\alpha\beta\alpha\beta - 2\beta\alpha\beta\alpha)$	$1(A_{1g})_0$
4	D_{4h}	$(1/2)(\alpha\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha)$	$1(B_{1g})_0$

In Tabelle 2 führen wir die so erhaltenen Symmetriefunktionen für einige häufig verwendete Gruppen an. Die Bezeichnung der Gruppen entspricht (44). Wegen weiterer Einzelheiten und besonders der Methoden zur vereinfachten Berechnung der Matricelemente von Symmetrieeigenfunktionen muß auf die Arbeit von WILSON hingewiesen werden [95].

Eine zusätzliche Aufspaltung der Säkulargleichung bzw. zusätzliche Symmetrieelemente im Molekül können auftreten, wenn eine Gruppe von Kernen derselben Art in schneller Folge seine Orte im Molekül austauscht. Dies kann z. B. durch innere Rotation von CH_3 -Gruppen um die C—C-Bindung geschehen oder auch, wenn ein die Rotation verhinderndes Potential vorhanden ist, durch die Wirkung von molekularen Zusammenstößen. In solchen Fällen haben immer alle Kerne dieser Gruppe dieselben Kopplungskonstanten (die Mittelwerte über die Kopplungskonstanten der Kerne in den verschiedenen ausgetauschten Stellungen im Molekül) mit anderen Kernen im Molekül. Der Hamiltonoperator für ein Molekül mit zwei derartigen Gruppen wird z. B. (ein Fall $A^n B^m$)

$$\hat{H} = \hat{H}_0(A) + \hat{H}_0(B) + \hat{H}_1(AA) + \hat{H}_1(BB) - J_{AB} \mathbf{F}_A \cdot \mathbf{F}_B. \quad (49)$$

Dieser Hamiltonoperator ist zusätzlich mit den Quadraten des Gesamtspins der Gruppen A und B , F_A^2 und F_B^2 vertauschbar. Die beiden Terme $\hat{H}_1(AA)$ und $\hat{H}_1(BB)$ können einfach weggelassen werden, da, wie oben gezeigt wurde, die beobachtbaren Linien durch Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen nicht beeinflußt werden. Die nichtdiagonalen Matricelemente von $\hat{H}_1 = -J_{AB} \mathbf{F}_A \cdot \mathbf{F}_B$ in der $\Gamma_A \times \Gamma_B$ -Darstellung verschwinden in diesem Fall, wenn $\psi_i(A)$ und $\psi_j(A)$ bzw. $\psi_i(B)$ und $\psi_j(B)$ nicht auch dieselbe Multiplizität haben. Man kann diesen Fall auch so behandeln, daß man die Permutationen der Kerne, die durch die inneren Rotationen hervorgerufen werden, mit in die Gruppe der Symmetrioperationen einbezieht, und sich dann mit dieser neu entstehenden Gruppe nach den oben behandelten Methoden befaßt.

4. Auswahlregeln

Ein Übergang zwischen den Zuständen ψ_1 und ψ_2 ist erlaubt, wenn

$$\langle \psi_1 | \mu_x | \psi_2 \rangle \neq 0, \quad (50)$$

wobei anstelle von $\mu_x = \sum_j v_j I_{xj}$ auch μ_y , μ_+ oder μ_- stehen kann. Die Intensität des Überganges ist, wie schon oben festgestellt wurde, dem Quadrat von (50) proportional. Es ergibt sich immer die Auswahlregel

$$\Delta F_z = F_z(1) - F_z(2) = \pm 1. \quad (51)$$

Ein Teil der Operatoren, die mit dem gesamten Hamiltonoperator vertauschbar sind, sind auch mit μ_x vertauschbar. Diese Operatoren seien mit Q' bezeichnet. Wir erhalten die weitere Auswahlregel, daß, wenn $(\mu_x)_{12} \neq 0$ auch $Q'_1 = Q'_2$ oder umgekehrt, wenn $Q'_1 \neq Q'_2$, folgt $(\mu_x)_{12} = 0$ und der Übergang von 1 nach 2 ist verboten. Die Symmetrieelemente der Punktgruppe des Moleküls gehören immer zu dieser Klasse Q' , d. h. es sind Übergänge nur zwischen Zuständen derselben Symmetriedarstellung erlaubt.

Weiter, wenn die F_{zX} , F_{zY} , ... gute Quantenzahlen sind, d. h. wenn die Matrixelemente zwischen Zuständen, die sich bezüglich dieser Quantenzahlen unterscheiden, vernachlässigt werden können, wie es bei obigem Beispiel $C_6H_3F_3$ der Fall war, sind Übergänge nur erlaubt, wenn nur ein $\Delta F_{zX} = \pm 1$. Übergänge, die zwischen Termen mit mehr als einem $\Delta F_{zX} \neq 0$ vorkommen, nennen wir Kombinationsübergänge. Sie sind im allgemeinen verschwindend klein und werden im experimentellen Spektrum meist nicht mit aufgelöst. Sie werden nur dann wesentlich, wenn obige Näherung nicht mehr gilt.

5. Beispiele

Zur Veranschaulichung der behandelten Verfahren werden wir in diesem Abschnitt einige einfache Beispiele behandeln und die berechneten Spektren mit den experimentellen vergleichen. Es wurden schon viele Behandlungen einfacher Fälle veröffentlicht. In Tabelle 3 sind Angaben über die Berechnung einiger Spektren zusammengefaßt.

Tabelle 3
Einige berechnete Typen von Spektren

System	Arbeit	
AB	POPLE, BERNSTEIN, SCHNEIDER	[55]
AB^2	POPLE, BERNSTEIN, SCHNEIDER	[55]
	RICHARDS, SCHAEFER	[65]
ABB'	RICHARDS, SCHAEFER	[65]
ABX	RICHARDS, SCHAEFER	[65]
	REILLY, SWALEN	[63]
	POPLE, BERNSTEIN, SCHNEIDER	[55]
ABC	FESSENDEN, WAUGH	[29]
	BISHOP, RICHARDS	[11]
AB^3	ABRAHAM, POPLÉ, BERNSTEIN	[2]
	KIVILSON, KIVILSON	[37]
$AA'XX'$	SHEPPARD, TURNER	[80]
$AA'BB'$	RICHARDS, SCHAEFER	[66]
	MCCONNELL, MCLEAN, REILLY	[42]
	POPLE, SCHNEIDER, BERNSTEIN	[56]
ABX^2	COHEN, SHEPPARD	[23]
	MORTIMER	[47]
$ABPX$	LEE, SUTCLIFFE	[40]
A^3B^2	MCGARVEY, SLOMP	[45]
	NARASIMHAN, ROGERS	[51]
ABX^3	FESSENDEN, WAUGH	[28]
$ABCX^2$	ALEXANDER	[4]
$ABB'XX'$	SCHNEIDER, BERNSTEIN, POPLÉ	[77]
$A^2A'^2X$	SCHAEFER	[73]
AB^2C^2X	FUJIWARA, SHIMZU	[31]
A^2B^6	WHITMAN, ONSAGER, SAUNDERS, DUBB	[91]
	SHEPPARD, TURNER	[81]
$AA'P^2X^2$	MORTIMER	[48]

Tabelle 3 (Fortsetzung)

System	Arbeit	
AB^n	BANERJEE, DAS, SAHA	[9]
	WAUGH, DOBBS	[89]
AB^2	CORIO	[109] ¹⁾
ABC	BRÜGEL, ANKEL, KRÜCKEBERG	[105] ²⁾
ABC	BANWELL, SHEPPARD	[100]
ABC	CASTELLANO, WAUGH	[107] ²⁾
AB^3	CORIO	[109] ¹⁾
A^2B^2	CORIO	[109] ¹⁾
AB^2X	ABRAHAM, BISHOP, RICHARDS	[97]
$ABCD$	REILLY, SWALEN	[134]
A^2B^3	CORIO	[109] ¹⁾
ABX^3	KOWALEWSKI, DE KOWALEWSKI	[120]
A^2B^3C	NARASIMHAN, ROGERS	[129]
BAX^q	POPLE, SCHAEFER	[131]
AB^2X^q	DIEHL, POPLÉ	[112]
ABR^qX^p	POPLE, SCHAEFER	[131]

¹⁾ Tabelliert für $0 \leq J/\delta \leq 1$ in Schritten von 0,05, zusätzliche Werte 2, 3, 4, 5, 10 und ∞ .

²⁾ Analytische Lösung.

a) Der Typ AB

$$\hat{H} = -\nu_0(1 - \delta_A) I_{zA} - \nu_0(1 - \delta_B) I_{zB} - J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B. \quad (52)$$

Man kann nur die relative chemische Verschiebung $|\delta_A - \delta_B|$ und die Spinkopplungskonstante $|J|$ messen. In Tabelle 4 sind die Eigenfunktionen nullter Ordnung und die diagonalen Matrixelemente angegeben. Das einzige nichtverschwindende, nichtdiagonale Matrixelement ist

$$\hat{H}_{23} = -\frac{1}{2} J. \quad (53)$$

Tabelle 4

Eigenfunktionen nullter Ordnung und diagonale Matrixelemente für AB

n	ψ_n AB	F_z	\hat{H}_{nn}
1	$\alpha\alpha$	1	$-\nu_0(1 - \frac{1}{2}\delta_A - \frac{1}{2}\delta_B) - \frac{1}{4}J$
2	$\alpha\beta$	0	$-\nu_0(-\frac{1}{2}\delta_A + \frac{1}{2}\delta_B) + \frac{1}{4}J$
3	$\beta\alpha$	0	$-\nu_0(\frac{1}{2}\delta_A - \frac{1}{2}\delta_B) + \frac{1}{4}J$
4	$\beta\beta$	-1	$-\nu_0(-1 + \frac{1}{2}\delta_A + \frac{1}{2}\delta_B) - \frac{1}{4}J$

Definieren wir C und Θ durch

$$\begin{aligned} C \cos 2\Theta &= \frac{1}{2}\nu_0(\delta_B - \delta_A), \\ C \sin 2\Theta &= \frac{1}{2}J, \end{aligned} \quad (54)$$

dann können wir die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der endgültigen Zustände des Systems wie in Tabelle 5 angeben.

Tabelle 5.
Eigenfunktionen Φ_n und Energien E_n für AB

n	Φ_n	E_n
1	$\alpha\alpha$	$-v_0(1 - \frac{1}{2}\delta_A - \frac{1}{2}\delta_B) - \frac{1}{4}J$
2	$\alpha\beta \cos \Theta + \beta\alpha \sin \Theta$	$\frac{1}{4}J - C$
3	$-\alpha\beta \sin \Theta + \beta\alpha \cos \Theta$	$\frac{1}{4}J + C$
4	$\beta\beta$	$-v_0(-1 + \frac{1}{2}\delta_A + \frac{1}{2}\delta_B) - \frac{1}{4}J$

Tabelle 6.
Übergangsenergien und Intensitäten für AB

Übergang	Energie rel. zu $v_0(1 - \frac{1}{2}\delta_A - \frac{1}{2}\delta_B)$	Rel. Intensität
$1 \rightarrow 3$	$\frac{1}{2}J + C$	$1 - \sin 2\Theta$
$2 \rightarrow 4$	$-\frac{1}{2}J + C$	$1 + \sin 2\Theta$
$1 \rightarrow 2$	$\frac{1}{2}J - C$	$1 + \sin 2\Theta$
$3 \rightarrow 4$	$-\frac{1}{2}J - C$	$1 - \sin 2\Theta$

In Tabelle 6 sind schließlich die relativ zu $v_0(1 - \frac{1}{2}\delta_A - \frac{1}{2}\delta_B)$ gezählten Übergangsenergien und die relativen Linienintensitäten der Übergänge angegeben.

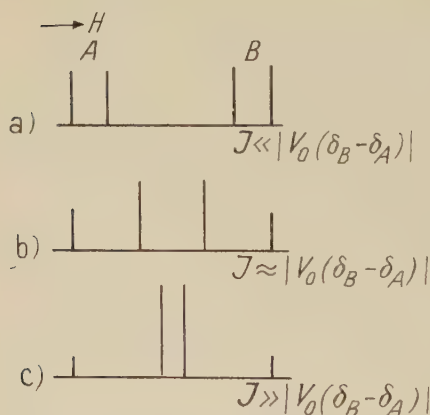
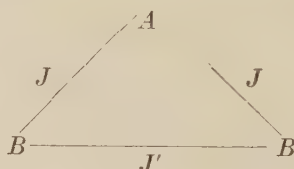


Bild 6. Typische Spektren für den Fall AB [55]

Die Form des Spektrums hängt nur vom Verhältnis $|J/v_0(\delta_B - \delta_A)|$ ab. Wir wählen $\delta_B > \delta_A$ und $J > 0$. In Bild 6 sind Spektren für verschiedene Größen des obigen Verhältnisses angegeben. Bei kleinem J (Fall AX) besteht das Spektrum aus zwei Dubletts. Mit größer werdendem J wird das innere Linienpaar größer als das äußere. Der Grenzfall ist A^2 , die beiden inneren Linien fallen zusammen und die äußeren werden verboten. Das Spektrum ändert sich beim Vertauschen der Vorzeichen von $\delta_B - \delta_A$ oder J nicht, nur die Zuordnung der Linien ändert sich. Als Beispiel betrachten wir das Ringprotonenspektrum des Moleküls S-Guaiazulin, Bild 7. Die Zuordnung der Linien ist mit angegeben.

b) Der Typ AB^2

Wir haben ein System von drei Kernen, von denen zwei äquivalent sind. Es gibt zwei Spinkopplungskonstanten J und J'



(55)

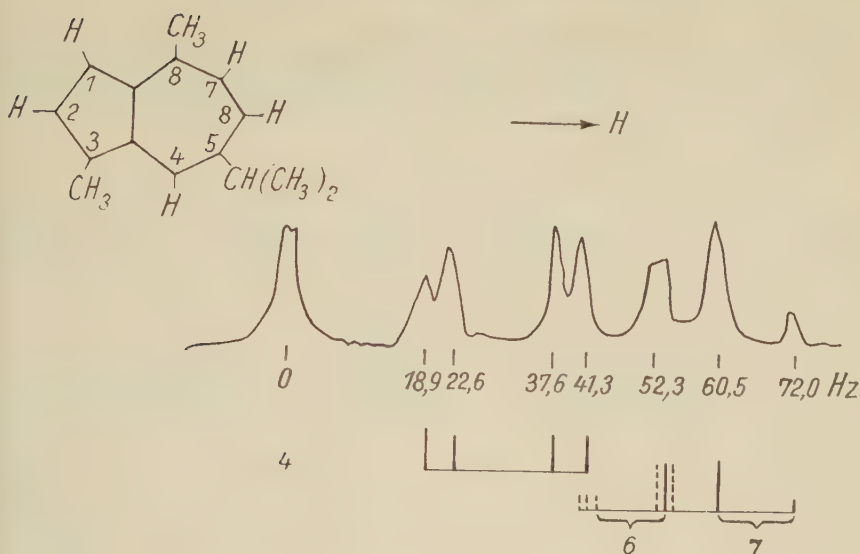


Bild 7. Ringprotonenspektrum von 8-Guaiazulin bei 40 MHz [55]

Diese Anordnung ist spiegelsymmetrisch zur Mittelebene der beiden B-Kerne. In Tabelle 7 sind die Eigenfunktionen nullter Ordnung angegeben. Die Symbole a und s bezeichnen symmetrische und antisymmetrische Zustände, der Index gibt den Gesamtspin F_z an.

Tabelle 7

Eigenfunktionen nullter Ordnung und diagonale Matrixelemente für AB^2

Funktion	ABB'	Diagonales Matrixelement
$s_{3/2}$	$\alpha\alpha\alpha$	$-1/2 \nu_0 (3 - \delta_A - 2\delta_B) - 1/4 (2J + J')$
$1s_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$-1/2 \nu_0 (1 - \delta_A) - 1/4 J'$
$2s_{1/2}$	$\beta\alpha\alpha$	$-1/2 \nu_0 (1 + \delta_A - 2\delta_B) - 1/4 (-2J + J')$
$a_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$-1/2 \nu_0 (1 - \delta_A) + 3/4 J'$
$a_{-1/2}$	$\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$-1/2 \nu_0 (-1 + \delta_A) + 3/4 J'$
$1s_{-1/2}$	$\alpha\beta\beta$	$-1/2 \nu_0 (-1 - \delta_A + 2\delta_B) - 1/4 (-2J + J')$
$2s_{-1/2}$	$\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$-1/2 \nu_0 (-1 + \delta_A) - 1/4 J'$
$s_{-3/2}$	$\beta\beta\beta$	$-1/2 \nu_0 (-3 + \delta_A + 2\delta_B) - 1/4 (2J + J')$

Nichtdiagonale Matrixelemente treten nur in den $1s_{1/2}$ - und $2s_{1/2}$ - und in den $1s_{-1/2}$ - und $2s_{-1/2}$ -Zuständen auf und sind jeweils $J/\sqrt{2}$. Für die $s_{\pm 1/2}$ -Zustände müssen wir 2×2 Säkulargleichungen lösen, um die Energien und Eigenfunktionen dieser Zustände zu erhalten. Wir definieren die Größen C_+ , C_- , Θ_+ und Θ_- wie folgt:

$$C_+ \cos 2\Theta_+ = \frac{\nu_0}{2} (\delta_B - \delta_A) + 1/4 J,$$

$$C_+ \sin 2\Theta_+ = J/\sqrt{2}, \quad (56)$$

$$C_- \cos 2\Theta_- = \frac{\nu_0}{2} (\delta_B - \delta_A) - \frac{1}{4}J,$$

$$C_- \sin 2\Theta_- = J/\sqrt{2}.$$

Damit erhalten wir die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte dieser Zustände wie in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der $s_{\pm 1/2}$ -Zustände von AB^2

Zustand	Eigenfunktion	Energieeigenwert
$1's_{1/2}$	$\cos \Theta_+ [\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}] + \sin \Theta_+ [\beta\alpha\alpha]$	$- \frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_B) - \frac{1}{4}(J' - J) - C_+$
$2's_{1/2}$	$-\sin \Theta_+ [\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}] + \cos \Theta_+ [\beta\alpha\alpha]$	$- \frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_B) - \frac{1}{4}(J' - J) + C_+$
$1's_{-1/2}$	$\cos \Theta_- [\alpha\beta\beta] + \sin \Theta_- [\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}]$	$- \frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_B) - \frac{1}{4}(J' - J) - C_-$
$2's_{-1/2}$	$-\sin \Theta_- [\alpha\beta\beta] + \cos \Theta_- [\beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}]$	$- \frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_B) - \frac{1}{4}(J' - J) + C_-$

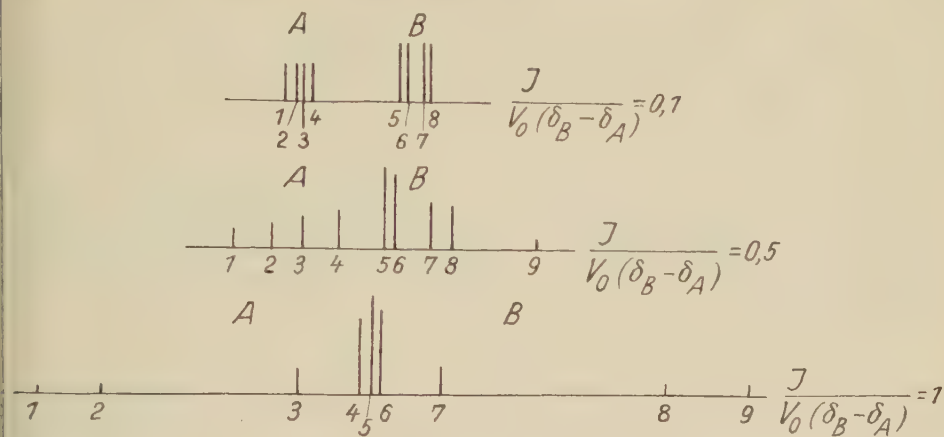
Tabelle 9. Übergangsenergien und Intensitäten für AB^2 1)

Übergang	Urspr.	Energie	Rel. Intensität
1 $s_{3/2} \rightarrow 2's_{1/2}$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{3}{4}J + C_+$	$[\sqrt{2} \sin \Theta_+ - \cos \Theta_+]^2$
2 $1's_{1/2} \rightarrow 2's_{-1/2}$	A	$\nu_0(1 - \delta_B) + C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \sin(\Theta_+ - \Theta_-) + \cos \Theta_+ \cos \Theta_-]$
3 $a_{1/2} \rightarrow a'_{-1/2}$	A	$\nu_0(1 - \delta_A)$	1
4 $1's_{-1/2} \rightarrow s_{-3/2}$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - \frac{3}{4}J + C_-$	$[\sqrt{2} \sin \Theta_- + \cos \Theta_-]^2$
5 $1's_{1/2} \rightarrow 1's_{-1/2}$	B	$\nu_0(1 - \delta_B) + C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \cos(\Theta_+ - \Theta_-) + \cos \Theta_+ \sin \Theta_-]$
6 $s_{3/2} \rightarrow 1's_{1/2}$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{3}{4}J - C_+$	$[\sqrt{2} \cos \Theta_+ + \sin \Theta_+]^2$
7 $2's_{1/2} \rightarrow 2's_{-1/2}$	B	$\nu_0(1 - \delta_B) - C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \cos(\Theta_+ - \Theta_-) - \sin \Theta_+ \cos \Theta_-]$
8 $2's_{-1/2} \rightarrow s_{-3/2}$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - C_- - \frac{3}{4}J$	$[\sqrt{2} \cos \Theta_- - \sin \Theta_-]^2$
9 $2's_{1/2} \rightarrow 1's_{-1/2}$	Komb.	$\nu_0(1 - \delta_B) - C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \sin(\Theta_+ - \Theta_-) + \sin \Theta_+ \sin \Theta_-]$

In Tabelle 9 sind die Übergangsenergien und Intensitäten angegeben. Die Übergänge sind entsprechend ihrem Verhalten im Grenzfall, wenn die Kopplungskonstanten J und J' nach 0 gehen, gekennzeichnet. Es wurde $\delta_B > \delta_A$ angenommen. Der Übergang $s_{3/2} \rightarrow 2's_{1/2}$ wird im Grenzfall $\alpha\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha\alpha$ und deshalb als A-Übergang bezeichnet. Der Übergang $2's_{1/2} \rightarrow 1's_{-1/2}$ wird $\beta\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta\beta$ und kann nicht A oder B zugeordnet werden. Die Spins aller Kerne ändern sich gleichzeitig, das ist ein Kombinationsübergang. Dieser Übergang ist in beiden Grenzfällen $A X^2$ und A^3 verboten und erscheint in den Zwischenfällen immer mit geringer Intensität. Es ist aus Tabelle 9 auch ersichtlich, daß alle Übergangsenergien und Intensitäten von J'

1) Das Spektrum AB^2 wurde von CORIO [109] für J/δ -Werte von 0 bis 1 in Schritten von 0,05 sowie 2, 3, 4, 5, 10 und ∞ tabelliert.

unabhängig sind, dies entspricht der Tatsache, daß Kopplungskonstanten zwischen äquivalenten Kernen das beobachtbare Spektrum nicht beeinflussen. Das Aussehen des Spektrums ist eine Funktion des Verhältnisses $J/\nu_0(\delta_B - \delta_A)$. In Bild 8 sind für eine Reihe von Werten für dieses Verhältnis und für den Fall $\delta_B > \delta_A$ und $J > 0$

Bild 8. Typische Spektren von 3 $A B^2$ -Kernen [55]

die Spektren angegeben. Für $\delta_B > \delta_A$ und $J < 0$ ist das Spektrum ebenso, nur die Zuordnung der Linien ändert sich. Im Fall $\delta_B < \delta_A$ kehrt sich das Spektrum um. Aus dem experimentellen Spektrum ist es also möglich, das Vorzeichen von $\delta_B - \delta_A$, aber nicht das von J zu bestimmen.

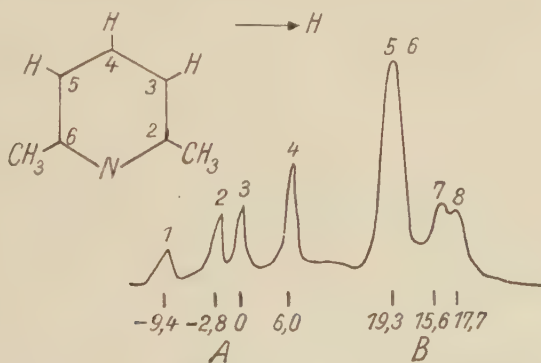


Bild 9. Ringprotonenspektrum von 2,6-Lutidin bei 40 MHz [55]

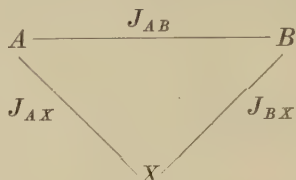
Wir betrachten als Beispiel das Ringprotonenspektrum von 2,6 Lutidin, Bild 9. Die beste Übereinstimmung des experimentellen mit dem theoretischen Spektrum wird für das Verhältnis $J/\nu_0(\delta_B - \delta_A) = 0,375$ erhalten mit

$$\nu_0(\delta_B - \delta_A) = 21,9 \text{ Hz},$$

$$J = 8,2 \text{ Hz}. \quad (57)$$

c) Der Typ ABX

In diesem System gibt es drei Kopplungskonstanten.



Ohne Verlust an Allgemeinheit können wir annehmen, daß $\delta_B > \delta_A$. Da keine Symmetrie vorhanden ist, besteht der bequemste Satz von Funktionen nullter Ordnung aus den Funktionen des Typs $\alpha\beta\alpha, \dots$. In Tabelle 10 sind diese Funktionen zusammen mit den entsprechenden diagonalen und nichtdiagonalen Matrixelementen angeführt.

Tabelle 10

Eigenfunktionen nullter Ordnung und Matrixelemente für den Fall ABX

ABX	Diagonale Matrixelemente	Nichtdiagonale Elemente
1 $\alpha\alpha\alpha$	$-\frac{1}{2}\nu_0(3 - \delta_A - \delta_B - \delta_X) - \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$	$H_{23} = -\frac{1}{2}J_{AB}$
2 $\alpha\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_A - \delta_B + \delta_X) - \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$	$H_{24} = -\frac{1}{2}J_{AX}$
3 $\alpha\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_A + \delta_B - \delta_X) - \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} - J_{BX})$	$H_{34} = -\frac{1}{2}J_{BX}$
4 $\beta\alpha\alpha$	$-\frac{1}{2}\nu_0(1 + \delta_A - \delta_B - \delta_X) - \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AX} + J_{BX})$	$H_{56} = -\frac{1}{2}J_{AB}$
5 $\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-1 - \delta_A + \delta_B + \delta_X) - \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AX} + J_{BX})$	$H_{57} = -\frac{1}{2}J_{AX}$
6 $\beta\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_A - \delta_B + \delta_X) - \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AX} - J_{BX})$	$H_{67} = -\frac{1}{2}J_{BX}$
7 $\beta\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_A + \delta_B - \delta_X) - \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$	
8 $\beta\beta\beta$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-3 + \delta_A + \delta_B + \delta_X) - \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$	

Diese Matrix gilt auch für das allgemeinere Problem ABC ¹⁾. Wir nehmen an, daß $\nu_0\delta_x$ groß gegen die Spinkopplungskonstanten ist. Dies bedeutet, daß sich die Funktionen 3 und 4 gegenseitig stören, aber daß die Störungen dieser beiden Funktionen mit der Funktion 2 vernachlässigt werden können. Damit reduziert sich das Problem auf die Lösung von 2×2 Säkulargleichungen und die endgültigen Energieniveaus können in expliziter Form dargestellt werden. Wir definieren die Größen

$$D_+ \cos 2\Phi_+ = \frac{1}{2}\nu_0(\delta_B - \delta_A) + \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}),$$

$$D_+ \sin 2\Phi_+ = \frac{1}{2}J_{AB},$$

$$D_- \cos 2\Phi_- = \frac{1}{2}\nu_0(\delta_B - \delta_A) - \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}),$$

$$D_- \sin 2\Phi_- = \frac{1}{2}J_{AB}.$$

(58)

¹⁾ Von BRÜGEL, ANKEL, KRÜCKEBERG [105] und CASTELLANO und WAUGH [107] wurde eine analytische Berechnung des ABC -Spektrums durchgeführt.

Damit bekommen wir die exakten Eigenfunktionen und Energieniveaus der Zustände 3, 4, 5, 6 wie in Tabelle 11. In Tabelle 12 sind die 15 Übergangsfrequenzen und Intensitäten angegeben.

Tabelle 11

Exakte Eigenfunktionen und Energiewerte
der Niveaus 3, 4, 5 und 6 für den Fall ABX

Zustand	Wellenfunktion	Energieeigenwert
3'	$\cos \Phi_+(\alpha\beta\alpha) + \sin \Phi_+(\beta\alpha\alpha)$	$-\frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_X) + \frac{1}{4}J_{AB} - D_+$
4'	$-\sin \Phi_+(\alpha\beta\alpha) + \cos \Phi_+(\beta\alpha\alpha)$	$-\frac{1}{2}\nu_0(1 - \delta_X) + \frac{1}{4}J_{AB} + D_+$
5'	$\cos \Phi_-(\alpha\beta\beta) + \sin \Phi_-(\beta\alpha\beta)$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_X) + \frac{1}{4}J_{AB} - D_-$
6'	$-\sin \Phi_-(\alpha\beta\beta) + \cos \Phi_-(\beta\alpha\beta)$	$-\frac{1}{2}\nu_0(-1 + \delta_X) + \frac{1}{4}J_{AB} + D_-$

Tabelle 12

Übergangsfrequenzen und Intensitäten für den Fall ABX

Übergang	Urspr.	Frequenz	Rel. Intensität
$\rightarrow 8$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_-$	$[\cos \Phi_- - \sin \Phi_-]^2$
$\rightarrow 7$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_+$	$[\cos \Phi_+ - \sin \Phi_+]^2$
$\rightarrow 5'$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$[\cos \Phi_- + \sin \Phi_-]^2$
$\rightarrow 3'$	B	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$[\cos \Phi_+ + \sin \Phi_+]^2$
$\rightarrow 8$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_-$	$[\cos \Phi_- + \sin \Phi_-]^2$
$\rightarrow 7$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_+$	$[\cos \Phi_+ + \sin \Phi_+]^2$
$\rightarrow 6'$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$[\cos \Phi_- - \sin \Phi_-]^2$
$\rightarrow 4'$	A	$\frac{1}{2}\nu_0(2 - \delta_A - \delta_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$[\cos \Phi_+ - \sin \Phi_+]^2$
$\rightarrow 8$	X	$\nu_0(1 - \delta_X) - \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})$	1
$\rightarrow 5'$	X	$\nu_0(1 - \delta_X) + D_+ - D_-$	$\cos^2(\Phi_+ - \Phi_-)$
$\rightarrow 6'$	X	$\nu_0(1 - \delta_X) - D_+ + D_-$	$\cos^2(\Phi_+ - \Phi_-)$
$\rightarrow 2$	X	$\nu_0(1 - \delta_X) + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BA})$	1
$\rightarrow 7$	komb.	$\nu_0(1 - \delta_A - \delta_B + \delta_X)$	0
$\rightarrow 5'$	komb.	$\nu_0(1 - \delta_X) - D_+ - D_-$	$\sin^2(\Phi_+ - \Phi_-)$
$\rightarrow 6'$	komb.	$\nu_0(1 - \delta_X) + D_+ + D_-$	$\sin^2(\Phi_+ - \Phi_-)$

Von den insgesamt 15 Übergängen rühren 4 von jedem Kern her, 3 sind Kombinationsübergänge und im allgemeinen sehr schwach.

Spektren diesen Typs deutet man am besten, indem man die Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} als Störungen betrachtet. Wenn beide 0 sind, besteht das AB -Gebiet des Spektrums aus 4 Linien (wie im Fall a), die den Paaren (1,2), (3,4), (5,6), (7,8) in Tabelle 12 entsprechen. Wenn J_{AX} und J_{BX} eingeführt werden, spalten die B -Paare um

$$\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX}) + (D_- - D_+) \quad (59)$$

und die A -Paare um

$$\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX}) - (D_- - D_+) \quad (60)$$

auf. Wenn $J_{AX} = J_{BX}$, sind die Aufspaltungen gleich. Wenn $J_{AX} < J_{BX}$, ist $D_+ < D_-$ und, wenn noch $J_{AX} + J_{BX} > 0$, ist die B -Aufspaltung größer. Wenn jedoch die Vorzeichen von J_{AX} und J_{BX} umgekehrt werden, verändert sich das beobachtete Spektrum nicht. In Bild 10 ist das Spektrum schematisch angegeben.

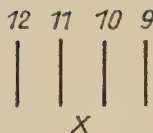
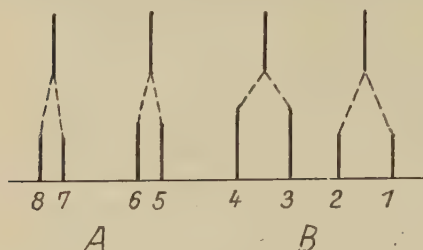


Bild 10. Das Verhältnis des ABX -Spektrums zum reinen AB -Spektrum und die X -Signale des ABX -Spektrums [55]

Wenn der Ausdruck für die A -Aufspaltung (60) negativ wird, wird die Zuordnung im AB -Spektrum von rechts nach links 1, 2, 3, 4, 6, 5, 8, 7. Aus der Struktur des X -Spektrums kann man die Zuordnung der Linien im AB -Gebiet prüfen. So ist die 9–10-Aufspaltung gleich der A -Aufspaltung (60) und die 9–11-Aufspaltung ist gleich der B -Aufspaltung (59). Wenn (60) negativ wird, ist die Zuordnung im X -Spektrum von rechts nach links 10, 9, 12, 11.

Als Beispiel betrachten wir das Spektrum der Vinylgruppe von Vinylacetat, Bild 11. Das Spektrum wird durch die Konstanten $J_{AB} = -1.5$ Hz, $J_{AX} = 13.8$ Hz, $J_{BX} = 6.5$ Hz, $\nu_0(\delta_B - \delta_A) = 7.40$ Hz, $\nu_0(\delta_A - \delta_X) = 70.9$ Hz erklärt.

Das Spektrum von Styrol, Bild 12, stellt ein Beispiel für ein ABC -Spektrum dar.

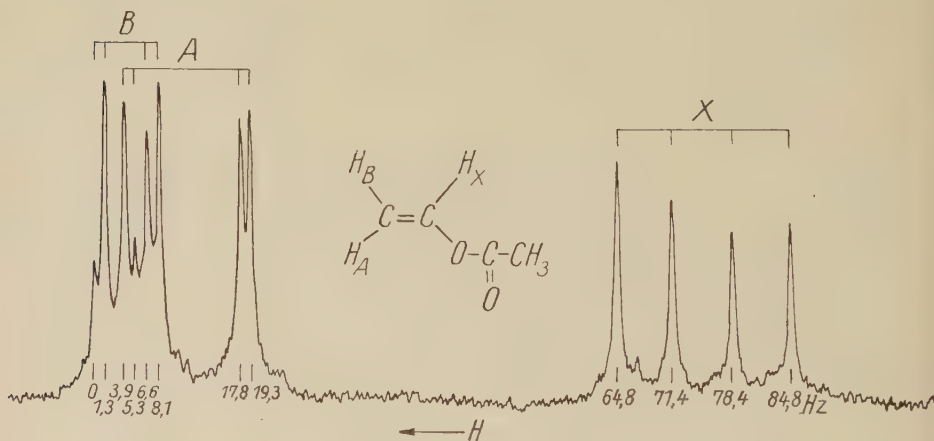


Bild 11. Spektrum der Vinylgruppe von Vinylacetat bei 25 MHz, Trüb-Täuber-Spektrometer

Es ist zu beachten, daß auch die Kombinationsübergänge in diesem Fall sichtbar zum Spektrum beitragen. Man erhält durch numerische Berechnung $J_{AB} = 17.3$ Hz, $J_{AC} = 11.0$ Hz, $J_{BC} = 1.2$ Hz, $\nu_0(\delta_B - \delta_A) = 25$ Hz, $\nu_0(\delta_C - \delta_B) = 12.5$ Hz.

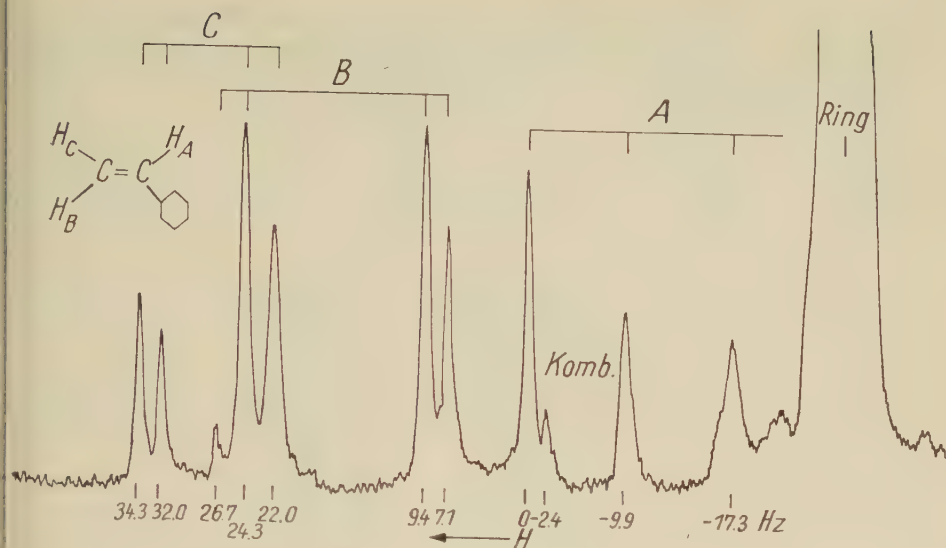


Bild 12. Spektrum von Styrol bei 25 MHz, Trüb-Täuber-Spektrometer

d) Der Typ A^3B^2

Dieses Spinsystem besitzt große Bedeutung, da die Äthylgruppe, die in vielen organischen Substanzen enthalten ist, ein derartiges Spektrum liefert. Wenn das Verhältnis $J/\nu_0 \delta$ klein ist, genügt zwar die störungstheoretische Berechnung, aber bei größeren Werten dieses Verhältnisses ist es nötig, die exakte Berechnung des Spektrums durchzuführen. Ausführlicher wurde die Berechnung dieses Spektrums von MC GARVEY und SLOMP [45] und von NARASIMHAN und ROGERS [51]¹⁾ veröffentlicht. Der HAMILTON-Operator lautet:

$$\hat{H} = -\nu_A F_{zA} - \nu_B F_{zB} - J F_A \cdot F_B. \quad (61)$$

Setzt man als Eigenfunktionen nullter Ordnung einfache Spinproduktfunktionen der 5 Kerne ein, so erhält man $2^5 = 32$ Zustände. Ohne den Kopplungsterm im HAMILTON-Operator wären dies die exakten Eigenfunktionen. Durch den Kopplungsterm entstehen aber nichtdiagonale Matrixelemente, und wir müssen die Eigenfunktionen als Linearkombinationen der einfachen Spinproduktfunktionen finden. Wir wissen aber, daß zwischen Zuständen mit verschiedenen $F_z = F_{zA} + F_{zB}$ keine nichtdiagonalen Matrixelemente auftreten. Dadurch wird der Grad der Säkulargleichung vermindert. Weiterhin können wir als Eigenfunktionen nullter Ordnung Produkte der Symmetriefunktionen für die A^3 - und die B^2 -Gruppen, die in Tabelle 2 angegeben sind, verwenden. Da zwischen Zuständen verschiedener Symmetrie ebenfalls keine Matrixelemente auftreten, wird das Problem noch weiter vereinfacht. Es treten damit nur noch quadratische und kubische Säkulargleichungen auf, aus denen die Energieeigenwerte berechnet werden müssen. Wir

¹⁾ Das Spektrum A^3B^2 wurde ebenfalls von CORIO [109] für dieselben J/δ -Werte tabelliert.

verweisen auf die zitierten Arbeiten und geben in Bild 13 nur noch einige berechnete Spektren für verschiedene Werte des Verhältnisses $J/\nu_0\delta$ an. Dabei wurden 9 schwache unbeobachtbare Übergänge weggelassen. Als experimentelles Beispiel verweisen wir auf Bild 14.

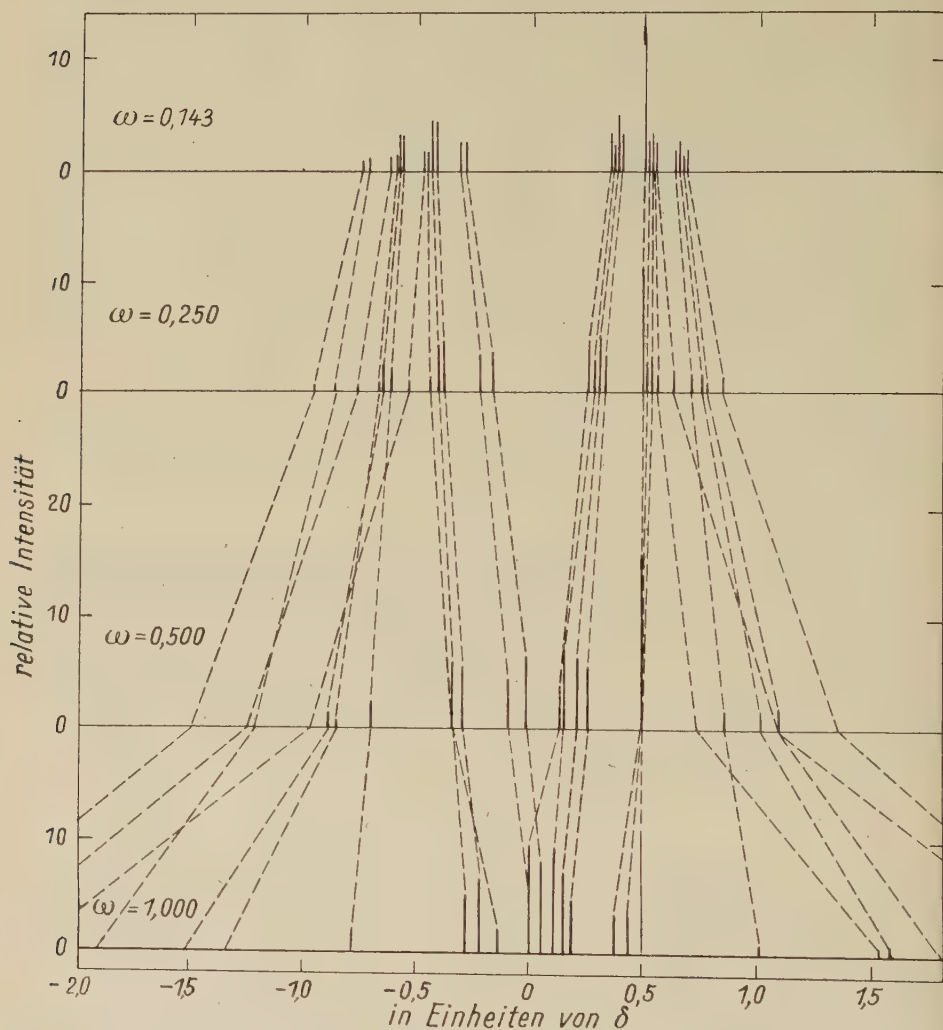


Bild 13. Berechnete Spektren für den Fall A^3B^2 (Äthylgruppe $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) für verschiedene Werte von $\omega = J/\nu_0\delta$ [45]

e) Der Typ AB^n

Wenn sehr viele Kerne zu einer Gruppe äquivalenter Kerne gehören, wird die obige Behandlung sehr umständlich. Von BANERJEE, DAS und SAHA [9] und von WAUGH und DOBBS [89] wurde deshalb eine andere Methode zur Berechnung des Spektrums vorgeschlagen.¹⁾

¹⁾ Das Spektrum AB^3 wurde ebenfalls von CORIO [109] für dieselben J/δ -Werte tabelliert.

Wenn das Molekül die Gruppen $\kappa, \lambda, \mu, \dots$ mit den Gesamtspins K, L, M, \dots enthält, schreiben wir den HAMILTON-Operator

$$-\hat{H}_0 = \nu_0 J_z - \nu_0 \delta_k K_z - \nu_0 \delta_\lambda L_z - \dots + J_{\kappa\lambda} \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} + \dots \quad (62)$$

J ist dabei $\mathbf{K} + \mathbf{L} + \dots$. \hat{H} ist mit K^2, L^2, \dots, J_z vertauschbar, aber nicht mit J^2, K_z, L_z, \dots . D. h. die Gruppen-Gesamtspins verhalten sich ebenso wie die Spins

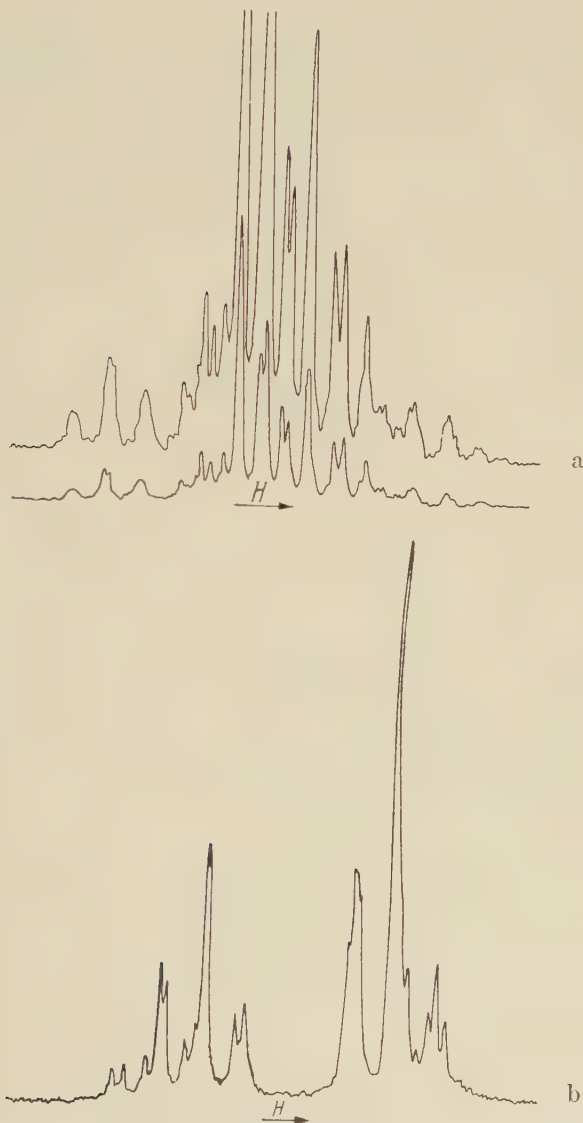


Bild 14. Spektren vom Typ A^2B^2 . a) Spektrum von Diäthylcadmium $\omega = -0,429$. Das Spektrum wird außerdem durch die Kopplungen der Protonen mit den Isotopen Cd^{113} (12,3%) und Cd^{111} (12,8%) beeinflusst. b) Spektrum von Diäthylselenid $\omega = +0,194$. Frequenz 25 MHz, Trüb-Täuber-Spektrometer [96]

von einzelnen Kernen. Wir wählen deshalb eine Darstellung, in der diese vertauschbaren Operatoren schon diagonal sind, mit den Eigenwerten $k(k+1)$, $l(l+1)$, ..., m . Für den Fall einer einzelnen Gruppe genügen die beiden Operatoren K^2 und K_z , um das Einlinienspektrum zu erhalten. Im Fall von n -Gruppen brauchen wir $2n$ -Operatoren für einen vollständigen Satz, aber nur $n+1$ davon sind vertauschbar. Es müssen also noch weitere Operatoren diagonalisiert werden. Wir beschränken uns auf den Fall zweier Gruppen, brauchen dafür also noch einen Operator zu diagonalisieren. BANERJEE, DAS und SAHA [9] wählen dafür K_z mit der Quantenzahl m_K . Wir schließen uns WAUGH und DOBBS an, die J^2 mit der Quantenzahl j diagonalisierten, führen also die Darstellung $(kljm)$ ein.

Der HAMILTON-Operator (62) kann vereinfacht werden. Wir wählen v_0 so, daß $\delta_A = 0$ und lassen den Term $v_0 J_z$ weg, da er nur eine additive Konstante zu allen Übergangsfrequenzen beiträgt. Weiter können wir die Indices weglassen und führen noch den Parameter $\alpha = -J/v_0 \delta$ ein:

$$\hat{H}' = K_z + \alpha \mathbf{K} \cdot \mathbf{L}. \quad (63)$$

Der zweite Term von (62) ist schon diagonal in der $(kljm)$ -Darstellung, da

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(J^2 - K^2 - L^2). \quad (64)$$

Wir müssen also nur noch K_z diagonalisieren. Dazu benötigen wir die Matrixelemente

$$\langle kljm | K_z | kljm \rangle = \left[\frac{k(k+1) - l(l+1) + j(j+1)}{2j(j+1)} \right] m, \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \langle kljm | K_z | klj-1m \rangle &= \langle klj-1m | K_z | kljm \rangle = \\ &= \left[\frac{(j-k+l)(j+k-l)(k+l+j+1)(k+l-j+1)(j^2-m^2)}{4j^2(2j-1)(2j+1)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (66)$$

Bei $l > k$ ist $j = k+l$, $k+l-1$, ..., $l-k$. Mit der Einschränkung, daß $m = j, j-1, \dots, -j$ gute Quantenzahlen bleiben, stören sich diese j -Zustände. Die Matrix von K_z und damit des HAMILTON-Operators zerfällt also in Blöcke mit den maximalen Dimensionen $2k+1$. Wenn wir uns auf $k = \frac{1}{2}$ beschränken, haben wir also nur quadratische Säkulargleichungen zu lösen. Wenn wir den nun festgelegten Index k weglassen, bekommen wir

$$\langle ll \pm \frac{1}{2}m | K_z | ll \pm \frac{1}{2}m \rangle = \pm \frac{m}{2(l + \frac{1}{2})}, \quad (67)$$

$$\langle ll \pm \frac{1}{2}m | K_z | ll \mp \frac{1}{2}m \rangle = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{m}{l + \frac{1}{2}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (68)$$

$$\langle ll \pm \frac{1}{2}m | \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} | ll \pm \frac{1}{2}m \rangle = \pm \frac{1}{2} (l + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) \quad (69)$$

und damit

$$\langle ll \pm \frac{1}{2}m | \hat{H}' | ll \pm \frac{1}{2}m \rangle = \pm \frac{1}{2} \left[\alpha (l + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) + \frac{m}{l + \frac{1}{2}} \right], \quad (70)$$

$$\langle ll \pm \frac{1}{2}m | \hat{H}' | ll \mp \frac{1}{2}m \rangle = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{m}{l + \frac{1}{2}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (71)$$

l und m sind gute Quantenzahlen. Wir können die Säkulargleichungen, die zu jedem Paar gehören, getrennt behandeln. Für die Werte $m = \pm (l + 1/2)$ gibt es nur diagonale Terme

$$E_{l, \pm (l+1/2)} = 1/2 (\alpha l \pm 1). \quad (72)$$

Für alle anderen m -Werte gibt es quadratische Säkulargleichungen mit den Eigenwerten

$$E_{l, m}^{\pm} = -\frac{\alpha}{4} \pm \frac{1}{4} (\alpha^2 + 4[\alpha^2 l(l+1) + 2\alpha m + 1])^{1/2}. \quad (73)$$

Aus (72) und (73) erhält man auch die störungstheoretischen Ergebnisse durch Entwicklung der Quadratwurzel.

Alle Übergangsenergien ergeben sich mit Hilfe der Auswahlregeln $\Delta m = \pm 1$, $\Delta l = 0$. Die Intensitäten der Linien sind proportional zu $\langle l E m | J_x | l E' m \pm 1 \rangle^2$. Wir berechnen aber nicht diese Elemente, sondern berechnen diese Matrix in der (ljm) -Darstellung

$$\langle l j m | J_x | l j' m \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} [(j \mp m)(j \pm m + 1)]^{1/2} \delta_{ll'} \delta_{jj'} \quad (74)$$

und üben die unitäre Transformation U auf diese Matrix aus, die \hat{H}' diagonalisiert hat. Diese Transformation ist leicht aus den Eigenwerten (72) und (73) und den Matrixelementen (70) und (71) zu finden. Sie hat dieselbe Form wie die Matrix von \hat{H}'

$$U_{l \pm 1/2, l \pm 1/2}^{(lm)} = RS(1 - \delta_{|m|, l+1/2}) + \delta_{|m|, l+1/2}, \quad (75)$$

$$U_{l \pm 1/2, l \mp 1/2}^{(lm)} = R \quad (76)$$

mit

$$R = \left\{ \frac{\langle l \mp 1/2 | \hat{H}' | l \mp 1/2 \rangle^2}{\langle l \pm 1/2 | \hat{H}' | l \mp 1/2 \rangle^2 + [E_l^{\pm} - \langle l \mp 1/2 | \hat{H}' | l \mp 1/2 \rangle]^2} \right\}^{1/2}, \quad (77)$$

$$S = \left\{ \frac{E_l^{\pm} - \langle l \mp 1/2 | \hat{H}' | l \mp 1/2 \rangle}{\langle l \pm 1/2 | \hat{H}' | l \mp 1/2 \rangle} \right\}. \quad (78)$$

Das Spektrum wird für jeden l -Wert berechnet und dann mit den richtigen Gewichtungsfaktoren überlagert.

$$N(l) = \binom{n}{n-l} - \binom{n}{l-1}, \quad \binom{r}{s} = 0 \text{ wenn } s < 0. \quad (79)$$

N gibt die Anzahl der Möglichkeiten an, aus einer Gruppe von n -Spins $1/2$ den Gesamtspin l zu realisieren und ist damit dieser gewünschte Gewichtungsfaktor. Wenn sehr viele Spins in einer Gruppe enthalten sind, wird $N(l)$ für die größten l -Werte sehr klein und die entsprechenden Linien sind im Spektrum nicht zu finden.

Als Beispiel für ein derartig berechnetes AB^9 -Spektrum verweisen wir auf das Spektrum von Isobutan, Bild 15, das von WAUGH und DOBBS [89] analysiert wurde.

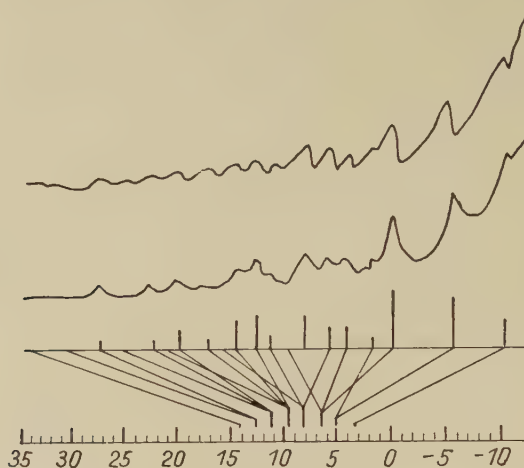


Bild 15. Teil des Spektrums von Isobutan bei 40 MHz [89]. Oben ist das experimentelle Spektrum, unten das Spektrum für $\alpha = 0,200$ zusammen mit dem Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$. Die Übergänge von $l = 9/2$ wurden nicht gefunden und deshalb weggelassen. Das mittlere Spektrum wurde erhalten, indem jede der theoretischen Linien durch eine Glockenkurve ersetzt wurde, die zu der ansteigenden experimentellen Grundlinie addiert wurde

E. Andere Hilfsmittel zur Analyse der Spektren

1. Die Momentenmethode

Die Aufgabe, aus einem experimentell aufgenommenen Spektrum die einzelnen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu bestimmen, ist ein sehr mühsames Unternehmen in allen den Fällen, wo die störungstheoretische Behandlung nicht mehr anwendbar ist, weil die Kopplungskonstanten in der Größenordnung der chemischen Verschiebungen liegen oder wo keine analytischen Ausdrücke für die Übergangsfrequenzen und Intensitäten hergeleitet werden können, weil trotz Ausnutzung der molekularen Symmetrie immer noch Säkulargleichungen höherer Ordnung übrig bleiben. Die Berechnung des Spektrums ist selbst dann sehr umständlich, wenn alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vorgegeben sind. Sind diese Größen aber alle unbekannt, kann man nur durch systematisches Probieren eine Übereinstimmung des experimentellen mit dem theoretischen Spektrum erhalten.

Als Hilfe für diese Fälle und auch für Spektren von Systemen vieler Kerne mit relativ wenigen Parametern (z. B. A^2B^6), wo die Rechenarbeit durch die überaus große Zahl der zu berechnenden Energieniveaus erschwert wird, ist die Momentenmethode gedacht. Von VAN VLECK [86] wurde eine Momentenmethode angegeben, um die 2. und 4. Momente der breiten Kern- oder Elektronenresonanzlinien von Festkörpern auf die Dipol- und Austauschwechselwirkungen in den Spinsystemen zurückzuführen. ANDERSON und MC CONNELL [7] gaben die Momentenmethode zur Auswertung der Spektren der hochauflösenden Kernresonanz an.

Das gesamte Spektrum soll in eine oder mehrere Basismultiplettgruppen a, b, \dots eingeteilt werden. Je mehr Basismultiplettgruppen in einem Spektrum zu finden sind und je mehr Gruppenmomente wir damit bestimmen können, desto mehr Konstanten können mit Hilfe der Momentenmethode bestimmt werden. Die Gruppenmomente der Gruppe a werden definiert durch

$$\langle (v^a)^\tau \rangle = \frac{\sum_{m,n} (v_{m,n}^a)^\tau L_{m,n}^a}{\sum_{m,n} L_{m,n}^a}. \quad (80)$$

Dabei sind die $L_{m,n}^a$ die Intensitäten der beobachteten Übergangslinien $v_{m,n}^a$. Unter den Intensitäten müssen wir die integrierte Fläche der Absorptionslinien verstehen.

Die Einteilung des Spektrums in Gruppen a, b, \dots setzt voraus, daß die Kerne in entsprechende Gruppen A, B, \dots eingeteilt werden können, so daß in guter Näherung die Linien a von magnetischen Dipolübergängen der Gruppe A herühren. Dies drücken wir durch die Forderung aus, daß die allgemeine Auswahlregel

$$\Delta F_z = \pm 1, \quad F_z = \sum_i I_{iz} \quad (81)$$

ersetzt werden kann durch

$$\Delta F_z^A = \pm 1, \quad \Delta F_z^B = 0, \dots \text{ usw.}, \quad F_z^A = \sum_i I_{iz}^A. \quad (82)$$

F_z^A, F_z^B, \dots müssen also gute Quantenzahlen sein. Der vollständige HAMILTON-Operator für ein Molekül mit 2 Kerngruppen A und B soll folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \hat{H}_v^{A,B} = & - \left\{ \sum_i v_i^A I_{iz}^A + \sum_m v_m^B I_{mz}^B + \sum_{i < j} J_{ij}^{AA} \mathbf{I}_i^A \cdot \mathbf{I}_j^A + \right. \\ & \left. + \sum_{m < n} J_{mn}^{BB} \mathbf{I}_m^B \cdot \mathbf{I}_n^B + \sum_{im} J_{im}^{AB} \mathbf{I}_{iz}^A \mathbf{I}_{mz}^B \right\} + X^{AB}, \end{aligned} \quad (83)$$

$$X^{AB} = -1/2 \sum_{im} J_{im}^{AB} (\mathbf{I}_{i+}^A + \mathbf{I}_{m-}^B + \mathbf{I}_{i-}^A - \mathbf{I}_{m+}^B). \quad (84)$$

Die oberen Indices an den Kopplungskonstanten geben dabei die Gruppen an, zu denen die durch die unteren Indices bezeichneten Kerne gehören. In J_{im}^{AB} gehört i zu A und m zu B . Die F_z^A, F_z^B sind mit $\hat{H}_v^{AB} - X^{AB}$ vertauschbar und damit gute Quantenzahlen, wenn X^{AB} weggelassen werden kann. Dies kann in guter Näherung geschehen, wenn

$$\frac{|v_i^A - v_m^B|}{|J_{im}^{AB}|} \gg 1, \quad (85)$$

d. h., wenn die chemischen Verschiebungen wesentlich größer sind als die Kopplungskonstanten.

Im folgenden verwenden wir nur noch den abgekürzten HAMILTON-Operator,

$$\hat{H}^{A,B,C,\dots} = \hat{H}_v^{AB,C,\dots} - X^{AB} - X^{AC} - X^{BC} - \dots, \quad (86)$$

wobei die Gruppen A, B, C, \dots Basismultiplettgruppen a, b, c, \dots geben.

Weiterhin erhalten wir durch diesen HAMILTON-Operator, daß die Austauschübergänge aus den theoretischen Ausdrücken für die Momente wegfallen. Dies ist nötig, da die Austauschübergänge im allgemeinen infolge ihrer geringen Amplitude experimentell nicht bestimmt werden können, also auch für die experimentellen Gruppenmomente nicht berücksichtigt werden können.

Wir stellen noch die nicht notwendige Bedingung für die Gruppe A auf,

$$\frac{|v_i^A - v_j^A|}{|J_{ij}^{AA}|} \lesssim 1 \quad (87)$$

für alle i und j in A . Wenn (87) nicht gilt, dann können die Kerne in kleinere Gruppen eingeteilt werden. Wenn $|v_i^A - v_j^A| / |J_{ij}^{AA}| \ll 1$ erscheinen sehr schwache Übergangslinien an den beiden Enden des Basismultiplettspektrums. Da diese Linien wesentliche Beiträge zu den Momenten liefern, muß sehr sorgfältig darauf geachtet werden, daß alle Linien mit erfaßt werden. Mit $v_{mn} = (E_n - E_m)$ bezeichnen wir die Übergangsfrequenzen der Kernspins. Die Intensitäten sind proportional zu $|I_{+mn}|^2$, wobei die mn die diagonalisierten Spinfunktionen darstellen sollen. Damit schreiben wir (80) um in

$$\langle (v^a)^r \rangle = \frac{\sum_{mn} (v_{mn}^a)^r |I_{+mn}^A|^2}{\sum_{mn} |I_{+mn}^A|^2}. \quad (88)$$

Diese Momente können nach VAN VLECK in Diagonalsummen umgeformt werden. Dadurch können die Momente berechnet werden, ohne die Energieeigenwerte und die diagonalisierten Spineigenfunktionen zu finden. Es ergeben sich

$$\langle v^a \rangle = - \frac{\text{Sp}[H, I_+^A] I_-^A}{\text{Sp} I_+^A I_-^A}, \quad (89)$$

$$\langle (v^a)^2 \rangle = \frac{\text{Sp} U_+^A U_-^A}{\text{Sp} I_+^A I_-^A}, \quad (90)$$

$$\langle (v^a)^3 \rangle = - \frac{\text{Sp}[\hat{H}, U_+^A] U_-^A}{\text{Sp} I_+^A I_-^A}, \quad (91)$$

$$\langle (v^a)^4 \rangle = \frac{\text{Sp}[\hat{H}, U_+^A][U_-^A, \hat{H}]}{\text{Sp} I_+^A I_-^A}. \quad (92)$$

Sp bedeutet die Spur und die eckige Klammer den Kommutator. Es sind

$$U_+^A = [\hat{H}, I_+^A], \quad U_-^A = [I_-^A, \hat{H}]. \quad (93)$$

Die Spurgleichungen für die n -ten Momente erhalten wir aus (89) – (92) mit Hilfe der Gleichung

$$\begin{aligned} \langle (\Delta v^a)^n \rangle &= \langle (v^a - \langle v^a \rangle)^n \rangle = \\ &= \langle v^a \rangle^n - n \langle (v^a)^{n-1} \rangle \langle v^a \rangle + \dots \end{aligned} \quad (94)$$

Wir behandeln den Fall eines Moleküls mit einer Gruppe A von Kernen, deren Spektrum aus einer Basismultiplettgruppe a besteht. Alle Kerne in A haben not-

wenigerweise denselben Spin I^A und dasselbe γ^A . Der HAMILTON-Operator lautet:

$$\hat{H}^A = - \left[\sum_i v_i^A I_{iz}^A + \sum_{i < j} J_{ij}^{AA} \mathbf{I}_i^A \cdot \mathbf{I}_j^A \right]. \quad (95)$$

In die Gleichungen (89)–(94) eingesetzt ergibt sich

$$\langle \Delta v^a \rangle = N_A^{-1} \Sigma_i \Delta v_i^A = 0, \quad (96)$$

$$\langle (\Delta v^a)^2 \rangle = N_A^{-1} \Sigma_i (\Delta v_i^A)^2, \quad (97)$$

$$\langle (\Delta v^a)^3 \rangle = N_A^{-1} \Sigma_i (\Delta v_i^A)^3, \quad (98)$$

$$\langle (\Delta v^a)^4 \rangle = N_A^{-1} \left\{ \sum_i (\Delta v_i^A)^4 + \frac{2}{3} I^A (I^A + 1) \cdot \sum_{i < j} (v_i^A - v_j^A)^2 (J_{ij}^{AA})^2 \right\}. \quad (99)$$

Dabei ist

$$\Delta v_i^A = v_i^A - \langle v_i^a \rangle. \quad (100)$$

N_A ist die Anzahl der Kerne in Gruppe A. Größen mit Indices a, b, \dots beziehen sich auf beobachtbare Größen, während Größen mit Indices A, B, \dots theoretische Parameter des Kernspinsystems sind.

Wir behandeln weiter den Spezialfall einer Basismultiplettgruppe mit zwei chemischen Gruppen von Kernen. N_1 Kerne in Gruppe 1 und N_2 Kerne in Gruppe 2. Wir erhalten aus (96) und (97) die relative chemische Verschiebung

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_{12} = \Delta v_1^A - \Delta v_2^A, \\ \Delta^2 &= N_1^{-1} N_2^{-1} (N_1 + N_2)^2 \langle (\Delta v^a)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (101)$$

Ist jeder Kern der Gruppe 1 gleich an jeden Kern der Gruppe 2 gekoppelt, dann ergibt sich die Spinkopplungskonstante J_{12}

$$J_{12}^2 = \frac{3}{2I(I+1)(N_1 + N_2)} \left[\frac{\langle (\Delta v^a)^4 \rangle}{\langle (\Delta v^a)^2 \rangle} - \frac{(N_1^3 + N_2^3) \langle (\Delta v^a)^2 \rangle}{N_1 N_2 (N_1 + N_2)} \right], \quad (102)$$

$$\left(\frac{J_{12}}{\Delta} \right)^2 = \frac{3 N_1 N_2}{2I(I+1)(N_1 + N_2)^3} \left[\frac{\langle (\Delta v^a)^4 \rangle}{\langle (\Delta v^a)^2 \rangle^2} - \frac{N_1^3 + N_2^3}{N_1 N_2 (N_1 + N_2)} \right]. \quad (103)$$

Aus der Messung des ersten, zweiten und vierten Momentes eines Spektrums von Molekülen, die nur zwei Gruppen äquivalenter Kerne enthalten, ergibt sich also leicht die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante.

Als Beispiel betrachten wir das 30 MHz-Spektrum von Orthodichlorbenzol, Bild 16. nach ANDERSON und Mc CONNELL [7] und erhalten daraus mit (101) bei $N_1 = N_2 = 2$ $\Delta = 7,8 \pm 0,5$ Hz und aus (102) $[J_{12}^2 + J_{13}^2]^{1/2} = 8,1 \pm 1$ Hz. Die Spinkopplungskonstanten sind natürlich nicht alle gleich, es ist $J_{12} = J_{34}$, $J_{13} = J_{24}$. POPLÉ, SCHNEIDER und BERNSTEIN erhielten $J_{12} = 8,3$ Hz, $J_{13} = 1,7$ Hz und $\Delta = 10,1$ Hz bei 40 MHz. Die Kopplungskonstanten J_{14} und J_{23} können wir mit Hilfe der Momentenmethode nicht bestimmen.

Wir betrachten noch eine Basismultiplettgruppe mit 3 verschiedenen chemischen Gruppen. In diesem Fall gibt es mindestens 6 Parameter, 3 chemische Verschie-

bungen und 3 Kopplungskonstanten zur vollständigen Beschreibung des Spektrums. Im allgemeinen Fall kann es jedoch noch wesentlich mehr verschiedene Spinkopplungskonstanten geben. Da die 3 ersten Momente nur von den chemi-

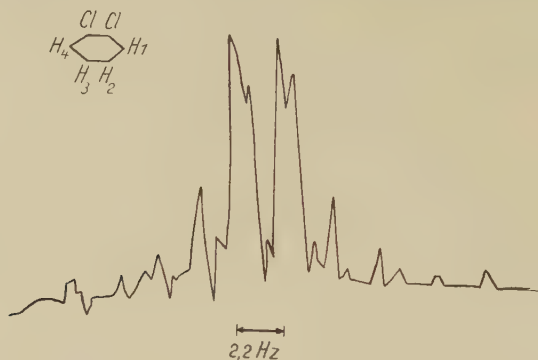


Bild 16. Protonenresonanzspektrum von Orthodichlorbenzol bei 30 MHz [7]

schen Verschiebungen abhängen, können wir sie zu deren Berechnung verwenden. Mit N_1 , N_2 und N_3 -Kernen in den Gruppen 1, 2 und 3 werden die 3 Gleichungen

$$\langle \Delta \nu^a \rangle = \frac{1}{N_1 + N_2 + N_3} [N_1 \Delta \nu_1^A + N_2 \Delta \nu_2^A + N_3 \Delta \nu_3^A] = 0, \quad (104)$$

$$\langle (\Delta \nu^a)^2 \rangle = \frac{1}{N_1 + N_2 + N_3} [N_1 (\Delta \nu_1^A)^2 + N_2 (\Delta \nu_2^A)^2 + N_3 (\Delta \nu_3^A)^2], \quad (105)$$

$$\langle (\Delta \nu^a)^3 \rangle = \frac{1}{N_1 + N_2 + N_3} [N_1 (\Delta \nu_1^A)^3 + N_2 (\Delta \nu_2^A)^3 + N_3 (\Delta \nu_3^A)^3]. \quad (106)$$

Da die Gleichungen (104)–(106) vom zweiten und dritten Grad sind, ergeben sich Gleichungen 6. Grades für die chemischen Verschiebungen $\Delta \nu_i^A$. Dafür können wir zwar keine algebraische Lösung finden, aber wir finden leicht eine graphische Lösung.

Wir definieren dazu den Parameter R

$$R = \langle (\Delta \nu^a)^3 \rangle [\langle (\Delta \nu^a)^2 \rangle]^{-3/2}, \quad (107)$$

eliminieren unter Verwendung von Gleichung (104) eine Konstante und bestimmen $\langle (\Delta \nu^a)^2 \rangle$, $\langle (\Delta \nu^a)^3 \rangle$ und R als Funktion der beiden anderen chemischen Verschiebungen. Dann lassen sich die Größen

$$\Omega_i = \Delta \nu_i^A [\langle (\Delta \nu^a)^2 \rangle]^{-1/2} \quad (108)$$

als Funktionen von R zeichnen. Für den Fall $N_1 = N_2 = N_3$ ergibt sich z. B.

$$R = \Omega_1 \Omega_2 (\Omega_1 + \Omega_2), \quad (109)$$

$$2/3 = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_1 \Omega_2. \quad (110)$$

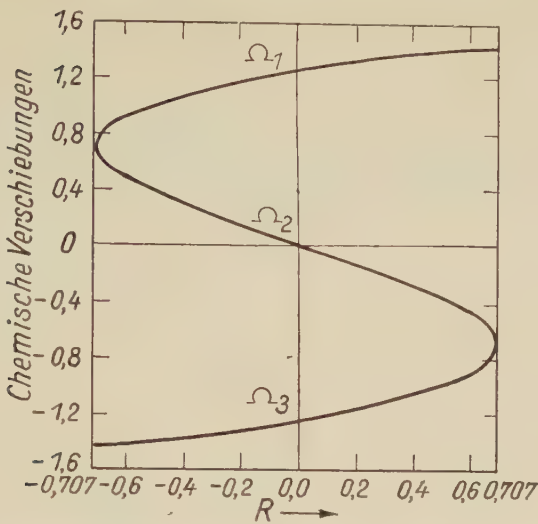


Bild 17. Chemische Verschiebungen Ω eines Spinsystems mit 3 chemischen Gruppen von Kernen mit $N_1 = N_2^* = N_3$ über R [7]

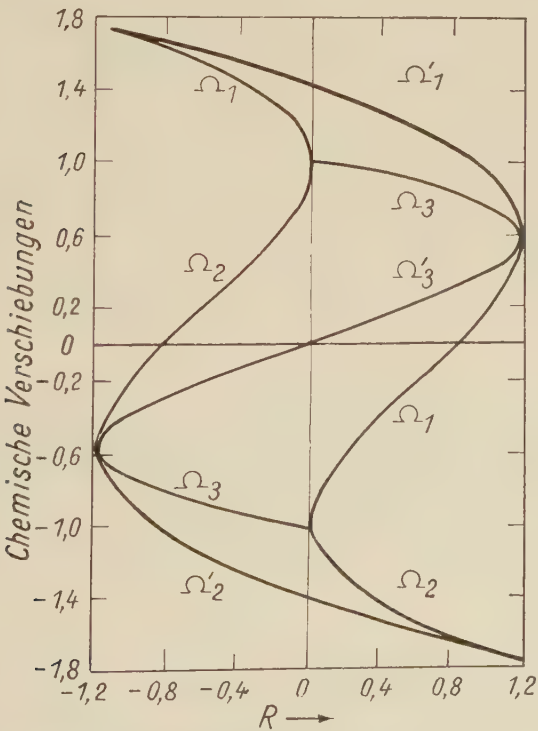


Bild 18. Chemische Verschiebungen Ω eines Spinsystems mit 3 chemischen Gruppen von Kernen mit $2N_1 = 2N_2 = N_3$ über R [7]

Daraus erhält man

$$R = \Omega_i^3 - \frac{3}{2} \Omega_i. \quad (111)$$

In Bild 17 ist Ω_i nach Gleichung (111) über R gezeichnet. Wenn man $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3$ annimmt, dann ist die Lösung eindeutig bestimmt. In Bild 18 und Bild 19 sind die Lösungen für die Fälle $2N_1 = 2N_2 = N_3$, wo es zwei mögliche Lösungen

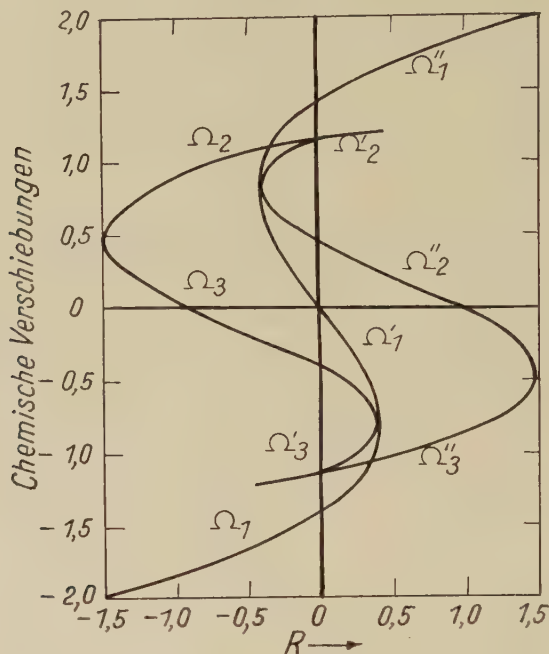


Bild 19. Chemische Verschiebungen Ω eines Spinsystems mit drei chemischen Gruppen von Kernen mit $2N_1 = N_2 = N_3$ [7]

$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ und $\Omega'_1, \Omega'_2, \Omega'_3$ gibt und $2N_1 = N_2 = N_3$, wo die Lösung eindeutig im Gebiet $1,50 \geq |R| \geq 0,41$ und dreideutig im Gebiet $0,41 > |R|$ ist gezeichnet. Als nächstes behandeln wir den Fall eines Moleküls, das zwei Basisgruppen von Kernen A und B enthält, und das demzufolge auch zwei Basismultiplettgruppen a und b im Spektrum ergibt. Mit Hilfe des HAMILTON-Operators $\hat{H}^{AB} = \hat{H}_v^{AB} - X^{AB}$ berechnen wird die folgenden Ausdrücke für die Momente

$$\langle \Delta v^a \rangle = N_A^{-1} \sum_i \Delta v_i^A = 0, \quad (112)$$

$$\langle (\Delta v^a)^2 \rangle = N_A^{-1} [\sum_i (\Delta v_i^A)^2 + \frac{1}{3} I^B (I^B + 1) \sum_{i,m} (J_{im}^{AB})^2], \quad (113)$$

$$\langle (\Delta v^a)^3 \rangle = N_A^{-1} [\sum_i (\Delta v_i^A)^3 + I^B (I^B + 1) \sum_{i,m} \Delta v_i^A (J_{im}^{AB})^2], \quad (114)$$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \nu^A)^4 \rangle = & N_A^{-1} \left[\sum_i (\Delta \nu_i^A)^4 + 2I^B(I^B + 1) \sum_{i,m} (\Delta \nu_i^A)^2 (J_{im}^{AB})^2 + \right. \\
& + 2/3 I^A(I^A + 1) \sum_{i < j} (\Delta \nu_i^A - \Delta \nu_j^A)^2 (J_{ij}^{AA})^2 + \\
& + 1/15 I^B(I^B + 1) [3(I^B)^2 + 3I^B + 1] \sum_{i,m} (J_{im}^{AB})^4 + \\
& + 2/3 [I^B(I^B + 1)]^2 \sum_i \sum_{m < n} (J_{im}^{AB})^2 (J_{in}^{AB})^2 + \\
& + 2/9 [I^B(I^B + 1)]^2 \sum_i \sum_{m < n} (J_{mn}^{BB})^2 (J_{im}^{AB} - J_{in}^{AB})^2 + \\
& \left. + 2/9 I^A(I^A + 1) I^B(I^B + 1) \sum_m \sum_{i < j} (J_{ij}^{AA})^2 (J_{im}^{AB} - J_{jm}^{AB})^2 \right].
\end{aligned} \tag{115}$$

Die entsprechenden Ausdrücke für die Momente der Gruppe b erhält man aus (112) bis (115) durch Vertauschung von A und B . Die Gleichungen (112) bis (115) können auch auf mehr Gruppen ausgedehnt werden.

In gewissen Fällen kann man eine Basismultiplettgruppe a weiter in Basisuntergruppen $a_\lambda, a_{\lambda-1}, \dots$ einteilen, so daß es möglich ist, die Basisuntergruppenmomente $\langle (\Delta \nu^{a_\lambda})^n \rangle$ einzeln auf die chemischen Verschiebungen und Spinkopplungskonstanten zurückzuführen. Diese weitere Einteilung ist möglich in Fällen, wo die Eigenfunktionen des Spinsystems erstens als gleichzeitige Eigenfunktionen des Gesamtspinquadrates von einer oder mehreren Untergruppen von Kernen gewählt werden können oder zweitens, als Basis für die Darstellung der Punktgruppe des Moleküls geschrieben werden können. Wir gehen darauf aber nicht weiter ein und verweisen auf die Arbeit von ANDERSON und Mc CONNELL [7].

Immer, wenn man das Spektrum mit Hilfe der Momentenmethode analysieren will, muß bei der Aufnahme des experimentellen Spektrums besondere Sorgfalt geübt werden, um die Genauigkeit der Resultate zu sichern. Das betrifft insbesondere solche Fragen, wie die Vermeidung von Sättigungerscheinungen, unkontrollierbaren Verschiebungen des H_0 -Feldes oder der Hochfrequenz und von Nichtlinearitäten der Abtastung. Besonders die ungeraden Momente reagieren sehr empfindlich auf solche Fehler.

2. Die Doppelfrequenzmethode

Die Anregung zur Durchführung von Doppelresonanzexperimenten stammt von BLOCH [12]. Von BLOOM und SHOOLERY [14] und ANDERSON [5] wurde die Theorie entwickelt.

Wir betrachten den Fall eines Systems zweier Kerne, deren chemische Verschiebung groß gegen die Kopplungskonstante ist. Der HAMILTON-Operator dafür lautet:

$$\hat{H} = -(\omega_A \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{e}_z + \omega_B \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{e}_z + J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B), \quad |\omega_A - \omega_B| \gg J. \tag{116}$$

Wir legen an das Spinsystem ein starkes magnetisches HF-Feld H_2 an, das in der xy -Ebene mit der Frequenz ω_2 in der Nähe von ω_B rotiert und das Spinsystem B sättigt. Gleichzeitig beobachten wir die Übergänge des Spinsystems A , indem wir ein schwaches HF-Feld H_1 mit der Frequenz ω_1 einstrahlen. Zur Lösung des

Problems gehen wir in ein Koordinatensystem über, das mit der Frequenz ω_2 rotiert. In diesem System wird der HAMILTON-Operator

$$\hat{H} = -[(\omega_A - \omega_2)\mathbf{I}_A \cdot \mathbf{e}_z + (\omega_B - \omega_2)\mathbf{I}_B \cdot \mathbf{e}_z + \gamma_1 H_2 \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{e}_x + \gamma_2 H_2 \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{e}_x + J\mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B]. \quad (117)$$

Der erste Term ist groß gegen die anderen \mathbf{I}_A enthaltenden. Man kann also sagen, daß \mathbf{I}_A nur in der z -Richtung gequantelt ist. \mathbf{I}_B ist andererseits in Richtung des effektiven Feldes im Winkel Θ von der z -Achse gequantelt. Wir sehen leicht, daß bei $\Theta = 90^\circ$ der letzte Term in (117) verschwindet, dadurch kommt die Linien-

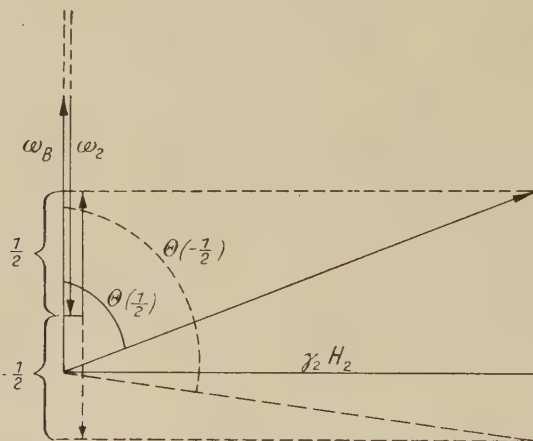


Bild 20. Vektordiagramm der Kräfte, die im rotierenden Bezugssystem auf \mathbf{I}_B bei verschiedener Orientierung von \mathbf{I}_A wirken. Es ist $\mathbf{I}_A = \mathbf{I}_B = 1/2$ [14]

aufspaltung infolge der Kopplung zum Verschwinden. Dies ist die Erscheinung, die wir ausnutzen wollen. Indem wir die A -Aufspaltung zum Verschwinden bringen, können wir feststellen, an welchen Kern die Spins \mathbf{I}_A gekoppelt sind. Zur Bestimmung des Winkels dient Bild 20. Wir finden

$$\cos \Theta(m_A) = \frac{(\omega_B + J m_A - \omega_2)}{a(m_A)}, \quad (118)$$

$$\sin \Theta(m_A) = \frac{\gamma_B H_2}{a(m_A)}, \quad (119)$$

$$a(m_A) = [(\omega_B + J m_A - \omega_2)^2 + \gamma_B^2 H_2^2]^{1/2}. \quad (120)$$

Die Energieniveaus im rotierenden Bezugssystem sind

$$E(m_A, m_B) = -[m_A(\omega_A - \omega_2) + m_B(\omega_B - \omega_2 + m_A J) \cos \Theta(m_A) + m_B \gamma_B H_2 \sin \Theta(m_A)]. \quad (121)$$

m_A ist die z -Komponente des Spins \mathbf{I}_A und m_B die Komponente des Spins \mathbf{I}_B in Richtung des effektiven Feldes. Wir setzen $\mathbf{I}_A = \mathbf{I}_B = 1/2$. Übergänge sind von

$E(m_A = 1/2)$ nach $E(m_A = -1/2)$ möglich. Im Fall $H_2 = 0$ sind nur zwei Übergänge erlaubt, die beiden Linien des Dubletts mit der Aufspaltung J . In Anwesenheit von H_2 sind alle 4 möglichen Übergänge erlaubt. Sind die Spins I_A und I_B größer als $1/2$, dann können $2I_A(2I_B + 1)^2$ Linien auftreten.

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird im Falle $I_B = 1/2$ proportional zu $P = \cos^2 \xi/2$, wobei ξ der Winkel zwischen Anfangs- und Endzustand ist. Man muß allerdings beachten, daß sich die Besetzungsunterschiede der verschiedenen m_B -Niveaus bei gleichem m_A in Anwesenheit von H_2 nicht mehr nach einer ungestörten BOLTZMANN-Verteilung verhalten, da Sättigung auftritt. Für die Spins A gilt die BOLTZMANN-Verteilung noch, da hier anders als im Falle des OVERHAUSER-Effektes die Spinkopplung keinen wesentlichen Beitrag zur thermischen Relaxation liefert.

Für $I_A = I_B = 1/2$ haben wir 4 Übergänge:

$$\Delta E_a = E(-1/2, 1/2) - E(1/2, 1/2) + \omega_2, \quad (122)$$

$$\Delta E_b = E(-1/2, -1/2) - E(1/2, -1/2) + \omega_2, \quad (123)$$

$$\Delta E_c = E(-1/2, -1/2) - E(1/2, 1/2) + \omega_2, \quad (124)$$

$$\Delta E_d = E(-1/2, 1/2) - E(1/2, -1/2) + \omega_2. \quad (125)$$

Durch Addition von ω_2 sind wir wieder zum Laborsystem übergegangen. Man kann 3 Fälle unterscheiden:

a) $\omega_2 = \omega_B$, ω_1 und H_2 veränderlich. Es ist $\cos \Theta(1/2) = -\cos \Theta(-1/2)$. Die Übergangsfrequenzen und Intensitäten sind

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= \Delta E_b = \omega_A, \quad \Delta E_c = \omega_A + 1/2 J', \\ \Delta E_d &= \omega_A - 1/2 J', \quad J' = (J^2 + \gamma_B^2 H_2^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (126)$$

$$\begin{aligned} P_a &= P_b = 4\gamma_A^2 H_2^2 / J'^2, \\ P_c &= P_d = J^2 / J'^2. \end{aligned} \quad (127)$$

Bei $H_2 = 0$ ist $J' = J$, c und d bilden das Dublett. Mit dem Auftreten von H_2 erscheint die zentrale Linie bei ω_A und wächst auf Kosten des Dubletts. Im Fall $\gamma_2 H_2 \gg J$ gibt es nur noch die zentrale Linie.

b) $\omega_2 = \gamma_B H_0$, $\omega_1 = \gamma_A H_0$ das Modulationsfeld ΔH dient zur Abtastung des Spektrums, es ergeben sich Linien bei

$$\Delta H = 0, \quad (\Delta H)^2 = [J^2(\gamma_A^2 - \gamma_B^2) + 4\gamma_A^2 \gamma_B^2 H_2^2] / 4\gamma_A^2(\gamma_A^2 - \gamma_B^2). \quad (128)$$

Die Intensität der Linie bei $\Delta H = 0$ ist P_a aus (127).

c) $\gamma_B H_2 \gg 1/2 J$, ω_1 und ω_2 veränderlich. Es gilt in guter Näherung $\Theta(1/2) = \Theta(-1/2) = \Theta_0$.

Es gibt zwei Linien

$$\Delta E = \omega_A \pm 1/2 J \cos \Theta_0. \quad (129)$$

In Bild 21 sind experimentelle Ergebnisse zur Veranschaulichung der Erscheinungen aufgeführt.

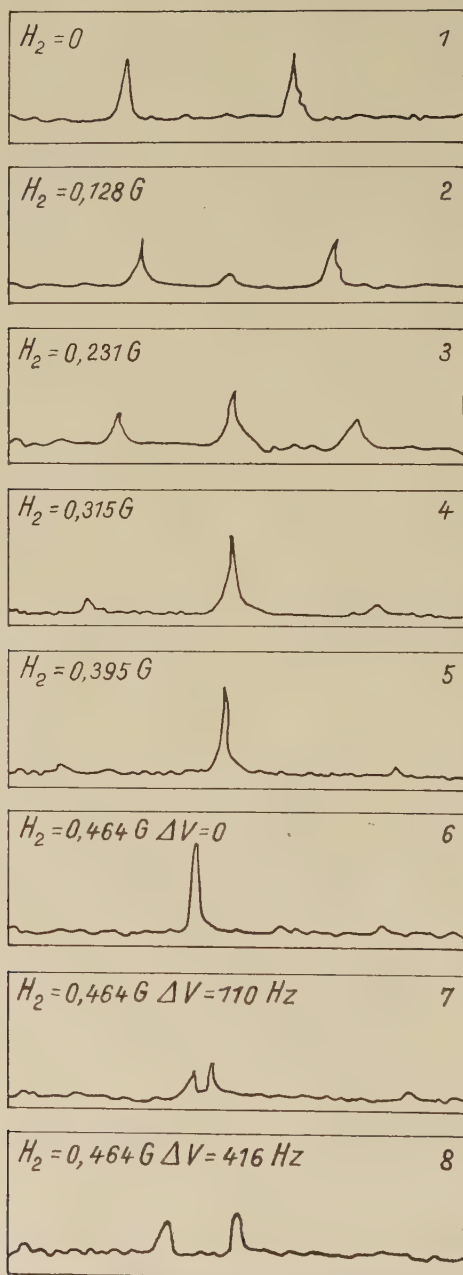


Bild 21. Einfluß der Einstrahlung der Resonanzfrequenz des P mit der Amplitude H_2 auf das F -Spektrum von $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. 1. stellt das ungestörte Dublett dar, 2.—6. zeigen das Anwachsen der zentralen Linien auf Kosten der beiden seitlichen Linien mit wachsendem H_2 . In 7. und 8. ist die Frequenz des H_2 -Feldes um $\Delta\nu$ von Ω_p entfernt [14]

3. Weitere Methoden

a) *Das Iterationsverfahren*: Von REILLY und SWALEN [63, 133, 134, 138] wurde ein Iterationsverfahren zur Berechnung von Spektren, für die keine analytischen Ausdrücke vorhanden sind, vorgeschlagen. Nach diesem Verfahren wurden von ihnen *ABC*-Spektren von Epoxydgruppen und das *ABCD*-Spektrum von Glycidaldehyd in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren berechnet. Ein ähnliches Verfahren wurde von HOFFMANN [116] vorgeschlagen.

b) *Ausnutzung von Lösungseffekten*: Durch das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindung ist es möglich, daß sich die relativen chemischen Verschiebungen verschiedener äquivalenter Gruppen in einem Molekül ändern [I 111, I 112, 135]. Diese Erscheinung kann zur Vereinfachung der Berechnung der Spektren ausgenutzt werden, wenn diese Lösungsverschiebung in dem Sinne verläuft, daß sich dadurch das Verhältnis J/δ verkleinert, d. h. daß die Spektren leichter zu überblicken sind. Von SCHAEFER und SCHNEIDER [135] wurde auf diese Art und Weise z. B. das Spektrum von Vinylbromid untersucht. Eigene Messungen zeigten, daß dieser Effekt auch bei anderen Vinylverbindungen auftritt und ausgenutzt werden kann.

c) *Wiggles-Modulation*: Ein Verfahren zur sehr genauen Messung von Kopplungskonstanten mit Hilfe der Wiggles-Modulationskurven, die sich ergeben, wenn ein Spinkopplungsmultiplett sehr schnell abgetastet wird, wurde von CORIO [62] vorgeschlagen. Die Wiggles-Modulationskurve hat für ein Multiplett aus n äquidistanten Linien mit einer binomischen Intensitätsverteilung folgende Form:

$$V(t) = 2^{n-1} V_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos\left\{\frac{1}{2} at^2 - \frac{1}{2} (n-1) att_1\right\} \cos^{n-1} \frac{1}{2} att_1. \quad (130)$$

Dabei ist V_0 die Intensität des Signals bei $t = 0$, T_2 die transversale Relaxationszeit, a ein Maß für die Änderung der Larmorfrequenz und t_1 das Intervall zwischen den benachbarten Signalen. Der Abstand zwischen den Modulationsmaxima ist gleich $1/J$:

$$\frac{2\mu}{at_1} = \frac{1}{J}. \quad (131)$$

Mit Hilfe dieser Methode wurden z. B. von GLICK und BOTHNER BY [II 12] die Kopplungskonstanten von Äthyl- und Isopropylverbindungen bestimmt. TURNER [145] erweiterte diese Methode auf den Fall von Multipletts, bei denen der Abstand der Linien nicht gleich ist und die auch keine binomische Intensitätsverteilung haben. Er bestimmte damit z. B. die Kopplungskonstante J_{HD} von SiH_3D zu $0,427 \pm 0,003$ Hz und die chemische Verschiebung zwischen den Protonen in SiH_4 und SiH_3D zu $0,0080 \pm 0,0005 \cdot 10^{-6}$.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Lösche für die ständige Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] R. J. ABRAHAM, H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **37**, 1056 (1959).
- [2] R. J. ABRAHAM, J. A. Pople, H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **36**, 1302 (1958).
- [3] R. A. ALBERTY, P. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 542 (1959).
- [4] S. ALEXANDER, *J. chem. Phys.* **32**, 1700 (1960).

- [5] W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **102**, 151 (1956).
- [6] W. A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 226 (1955).
- [7] W. ANDERSON, H. M. MC CONNELL, *J. chem. Phys.* **26**, 1496 (1957).
- [8] J. T. ARNOLD, *Phys. Rev.* **102**, 136 (1956).
- [9] N. K. BANERJEE, T. P. DAS, A. K. SAHA, *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 490 (1954).
- [10] H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, *Nature* **178**, 1328 (1956).
- [11] E. O. BISHOP, R. E. RICHARDS, *Molecular Phys.* **3**, 114 (1960).
- [12] F. BLOCH, *Phys. Rev.* **96**, 543 (1954).
- [13] F. BLOCH, *Phys. Rev.* **102**, 104 (1956).
- [14] A. L. BLOOM, J. N. SHOOLERY, *Phys. Rev.* **97**, 1261 (1955).
- [15] A. A. BOTHNER BY, C. NAAR COLIN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 833 (1958).
- [16] B. BRAILLON, R. ROUCET, *Arch. Sci.* **12**, spec. 243 (1959).
- [17] C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY, W. A. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2719 (1957).
- [18] C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY, *Analyt. Chem.* **28**, 269 (1956).
- [19] J. CANTACUSÉNE, J. GASSIER, Y. LHERMITE, M. MARTIN, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **250**, 1474 (1960).
- [20] A. CARRINGTON, T. HINES, *J. chem. Phys.* **28**, 727 (1958).
- [21] S. CHOUGH, *Molecular. Phys.* **2**, 349 (1959).
- [22] L. A. COHEN, J. W. DALY, H. KNY, B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2184 (1960).
- [23] A. D. COHEN, N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc. A* **252**, 488 (1959).
- [24] P. L. CORIO, *J. chem. Phys.* **29**, 682 (1958).
- [25] P. L. CORIO, B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3043 (1956).
- [26] R. E. DESSY, T. J. FLAUT, H. H. JAFFÉ, G. F. REYNOLDS, *J. chem. Phys.* **30**, 1422 (1959).
- [27] FEENBERG PAKE, *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum*, Cambridge (Mass) 1953.
- [28] R. W. FESSENDEN, J. S. WAUGH, *J. chem. Phys.* **30**, 944 (1959).
- [29] R. W. FESSENDEN, J. S. WAUGH, *J. chem. Phys.* **31**, 996 (1959).
- [30] H. FINEGOLD, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 875 (1958).
- [31] S. FUJIWARA, H. SHIMZU, *J. chem. Phys.* **32**, 1636 (1960).
- [32] E. L. HAHN, D. E. MAXWELL, *Phys. Rev.* **84**, 1246 (1951).
- [33] E. L. HAHN, D. E. MAXWELL, *Phys. Rev.* **85**, 762 (1952).
- [34] C. Y. HOPKINS, H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **37**, 775 (1959).
- [35] C. D. JARDETZKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 229 (1960).
- [36] C. D. JARDETZKI, O. JARDETZKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 221 (1960).
- [37] D. KIVILSON, M. G. KIVILSON, *J. molecular Spectrosc.* **2**.
- [38] V. J. KOVALEWSKI, D. G. DE KOVALEWSKI, *J. chem. Phys.* **32**, 1272 (1960).
- [39] P. C. LAUTERBUR, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 841 (1958).
- [40] J. LEE, L. H. SUTCLIFFE, *Trans. Faraday. Soc.* **54**, 308 (1958).
- [41] H. M. MC CONNELL, C. H. de HOLM, *J. chem. Phys.* **27**, 314 (1957).
- [42] H. M. MC CONNELL, A. D. MC LEAN, C. A. REILLY, *J. chem. Phys.* **23**, 1152 (1955).
- [43] H. M. MC CONNELL, C. A. REILLY, *J. chem. Phys.* **25**, 184 (1956).
- [44] M. P. MC DONALD, *Arch. Sci.* **12** spec. 141 (1959).
- [45] B. R. MC GARVEY, H. SLOMP, *J. chem. Phys.* **30**, 1586 (1959).
- [46] C. MC LEAN, J. H. VAN DER WAALS, E. L. MACKOR, *Molecular Phys.* **1**, 247 (1958).
- [47] F. S. MORTIMER, *J. molecular. Spectrosc.* **3**, 335 (1959).
- [48] F. S. MORTIMER, *J. molecular. Spectrosc.* **3**, 528 (1959).
- [49] N. MULLER, P. C. LAUTERBUR, G. F. SYATOS, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1043 (1957).
- [50] P. T. NARASIMHAN, N. LAINE, M. T. ROGERS, *J. chem. Phys.* **28**, 1257 (1957).
- [51] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 34, (1960).
- [52] R. A. OGG, *J. chem. Phys.* **22**, 1933 (1954).
- [53] S. PETER, *Phys. Rev.* **93**, 940 (1954).
- [54] L. H. PIETTE, J. D. RAY, R. A. OGG, *J. molecular Spectrosc.* **2**, 66 (1958).
- [55] J. A. POPLÉ, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.* **35**, 65 (1957).
- [56] J. A. POPLÉ, H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.* **35**, 1060 (1957).

- [57] J. G. POWLES, H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Phys.* **21**, 1695 (1953).
[58] H. S. PRIMAS, *Spectrochimica Acta* **14**, 17 (1959).
[59] H. S. PRIMAS, Hs. H. GÜNTARD, *Helv. phys. Acta* **31**, 413 (1958).
[60] R. E. REEVES, W. G. SCHNEIDER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 858 (1958).
[61] C. REID, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3225 (1956).
[62] C. A. REILLY, *J. chem. Phys.* **25**, 604 (1956).
[63] C. A. REILLY, J. P. SWALEN, *J. chem. Phys.* **32**, 1378 (1960).
[64] R. E. RICHARDS, *Spectrochimica Acta* **14**, 5 (1959).
[65] R. E. RICHARDS, T. P. SCHAEFER, *Molecular Phys.* **1**, 331 (1958).
[66] R. E. RICHARDS, T. P. SCHAEFER, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1281 (1958).
[67] J. D. ROBERTS, *Nuclear magnetic resonance, application to organic chemistry*, McGraw Hill, New York 1959.
[68] V. ROYDEN, *Phys. Rev.* **96**, 543 (1954).
[69] A. SAIKA, H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4818 (1956).
[70] M. SAUNDERS, J. PLOSTNIEKS, D. S. WHARTON, H. H. WASSERMANN, *J. chem. Phys.* **32**, 217 (1960).
[71] M. SAUNDERS, A. WISHNIA, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 870 (1958).
[72] M. SAUNDERS, A. WISHNIA, J. G. KIRKWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3289 (1957).
[73] T. SCHAEFER, *Canad. J. Chem.* **37**, 882 (1959).
[74] R. SCHAEFER, J. N. SHOOLERY, R. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3289 (1957).
[75] B. M. SCHMIDT, L. C. BROWN, D. WILLIAMS, *J. molecular Spectrosc.* **2**, 539 (1958).
[76] B. M. SCHMIDT, L. C. BROWN, D. WILLIAMS, *J. molecular Spectrosc.* **2**, 551 (1958).
[77] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, J. A. POPL, *Canad. J. Chem.* **35**, 1487 (1957).
[78] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, J. A. POPL, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 806 (1958).
[79] C. M. SHARTS, J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1008 (1957).
[80] N. SHEPPARD, J. J. TURNER, *Proc. Roy Soc. A* **252**, 500 (1959).
[81] N. SHEPPARD, J. J. TURNER, *Molecular Phys.* **3**, 168 (1960).
[82] J. N. SHOOLERY, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 215 (1955).
[83] J. N. SHOOLERY, M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5121 (1958).
[84] W. STROHMEIER, E. LOMBARDI, R. M. LEMMON, *Z. Naturforsch.* **14a**, 106 (1959).
[85] W. STROHMEIER, R. M. LEMMON, *Z. Naturforsch.* **14a**, 109 (1959).
[86] J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
[87] J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5715 (1956).
[88] R. K. WANGNESS, F. BLOCH, *Phys. Rev.* **89**, 728 (1953).
[89] J. S. WAUGH, F. W. DOBBS, *J. chem. Phys.* **31**, 1335 (1959).
[90] H. E. WEAVER, B. M. TOLBERT, R. C. LA FORCE, *J. chem. Phys.* **23**, 1956 (1955).
[91] D. R. WHITMAN, L. ONSAGER, M. SAUNDERS, H. E. DUBB, *J. chem. Phys.* **32**, 67 (1960).
[92] R. B. WILLIAMS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 889 (1958).
[93] R. B. WILLIAMS, *Spectrochimica Acta* **14**, 24 (1959).
[94] G. A. WILLIAMS, H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Phys.* **25**, 1288 (1956).
[95] E. B. WILSON, *J. chem. Phys.* **27**, 60 (1957).
[96] G. KLOSE, *Colloque Ampère*, Pisa 1960.

Während der Drucklegung erschienene Literatur:

- [97] R. J. ABRAHAM, E. O. BISHOP, R. E. RICHARDS, *Molecular Phys.* **3**, 485 (1960).
[98] Y. ARATA, H. SHIMIZU, S. FUJIWARA, *J. Phys. Soc. Jap.* **15**, 2119 (1960).
[99] C. N. BANWELL, *Molecular Phys.* **3**, 511 (1960).
[100] C. N. BANWELL, N. SHEPPARD, *Molecular Phys.* **3**, 351 (1960).
[101] C. N. BANWELL, N. SHEPPARD, J. J. TURNER, *Spectrochimica Acta* **16**, 794 (1960).
[102] M. S. BARBER, J. B. DAVIS, *J. chem. Soc.* 2870 (1960).
[103] A. A. BOTHNER BY, C. NAAR COLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 231 (1961).
[104] S. BROWNSTEIN, R. MILLER, *J. org. Chem.* **24**, 1886 (1959).
[105] W. BRÜGEL, T. H. ANKEL, F. KRÜCKEBERG, *Z. Elektrochem.* **64**, 1121 (1960).
[106] J. J. BURKE, P. C. LAUTERBUR, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 326 (1961).
[107] S. CASTELLANO, J. S. WAUGH, *J. chem. Phys.* **34**, 295 (1961).

- [108] J. C. W. CHIEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4762 (1960).
- [109] P. L. CORIO, *Chem. Rev.* **60**, 363 (1960).
- [110] T. D. COYLE, F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6223 (1960).
- [111] J. S. G. COX, E. O. BISHOP, R. E. RICHARDS, *J. Chem. Soc.* 5118 (1960).
- [112] P. DIEHL, J. A. POPL, *Molecular Phys.* **3**, 557 (1960).
- [113] J. FEENEY, L. H. SUTCLIFFE, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1559 (1960).
- [114] D. M. GRANT, H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Phys.* **34**, 699 (1961).
- [115] J. A. HAPPE, *J. phys. Chem.* **65**, 72 (1961).
- [116] R. A. HOFFMANN, *J. chem. Phys.* **33**, 1256 (1960).
- [117] L. M. JACKMAN, R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* 2881 (1960).
- [118] L. M. JACKMAN, R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* 2886 (1960).
- [119] A. R. KATRITZKY, J. M. LAGOWSKI, *J. chem. Soc.* 43 (1961).
- [120] V. J. KOWALEWSKI, D. G. DE KOWALEWSKI, *J. chem. Phys.* **33**, 1794 (1960).
- [121] J. B. LEANE, R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 518 (1959).
- [122] J. B. LEANE, R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 707 (1959).
- [123] J. LEE, J. H. SUTCLIFFE, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 880 (1959).
- [124] D. A. LEVY, L. E. ORGEL, *Molecular Phys.* **3**, 583 (1960).
- [125] F. S. MORTIMER, *J. molecular Spectrosc.* **5**, 199 (1960).
- [126] J. I. MUSHER, *Spechtrochimica Acta* **16**, 835 (1960).
- [127] J. I. MUSHER, *J. chem. Phys.* **34**, 594 (1961).
- [128] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5983 (1960).
- [129] P. T. NARASIMHAN, M. T. ROGERS, *J. chem. Phys.* **33**, 727 (1960).
- [130] J. E. NORDLÄNDER, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 494 (1961).
- [131] J. A. POPL, T. SCHAEFER, *Molecular Phys.* **3**, 547 (1960).
- [132] P. B. POWELL, N. SHEPPARD, *J. chem. Soc.* 2519 (1960).
- [133] C. A. REILLY, J. D. SWALEN, *J. chem. Phys.* **33**, 1257 (1960).
- [134] C. A. REILLY, J. D. SWALEN, *J. chem. Phys.* **34** (1961).
- [135] T. SCHAEFER, W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.* **38**, 2066 (1960).
- [136] N. SHEPPARD, *J. chem. Soc.* 3040 (1960).
- [137] J. N. SHOOLERY, L. F. JOHNSON, W. A. ANDERSON, *J. molecular Spectrosc.* **5**, 110 (1960).
- [138] J. D. SWALEN, C. A. REILLY, *J. chem. Phys.* **34** (1961).
- [139] R. J. TUITE, H. R. SNYDER, A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY, *J. phys. Chem.* **65**, 187 (1961).
- [140] L. WEGMANN, *Z. Instrumkde.* **68**, 235 (1960).
- [141] E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN, L. MANDELL, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3010 (1960).
- [142] E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN, G. R. MCCLURE, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3810 (1960).
- [143] D. J. WILSON, V. BOECKELHEIDE, R. W. GRIFFIN JR., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960).
- [144] R. F. ZÜRCHER, J. KALVODA, *Helv. chim. Acta* **44**, 198 (1961).
- [145] J. J. TURNER, *Molecular Phys.* **3**, 417 (1960).

Die Theorie hochaufgelöster Kerninduktionssignale

IV. Die Veränderung der Kerninduktionssignale durch Austauscherscheinungen und ähnliche Vorgänge

J. RANFT

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Inhalt

1. Einleitung	255
2. Die Veränderung der Aufspaltungen infolge verschiedener chemischer Verschiebungen durch chemischen Austausch	256
3. Die Störung von Spinkopplungsmultipletts durch Austauscherscheinungen	263
4. Die Störung von Spinkopplungsmultipletts durch Quadrupolrelaxation.	267

1. Einleitung

In diesem Abschnitt sollen die Erscheinungen untersucht werden, die auftreten, wenn der untersuchte Kern keine feste Stellung im Molekül hat, also zwischen verschiedenen Stellungen in einem oder in verschiedenen Molekülen ausgetauscht wird. Dies kann durch chemischen Austausch von Atomen, durch freie Drehbarkeit um bestimmte Bindungen im Molekül usw. geschehen. Wenn dieser Austausch schnell genug vorgeht, erscheinen keine getrennten Resonanzlinien mehr, die den einzelnen chemischen Stellungen entsprechen, sondern es erscheint nur noch eine einzige Linie bei einer mittleren Frequenz. Auch die Multipletts, die durch die indirekte Spinkopplung erzeugt werden, kommen völlig zum Verschwinden.

Von besonderem Interesse ist das Übergangsgebiet, wo die Austauschgeschwindigkeit nur so groß ist, daß das ursprüngliche Signal zwar sehr stark verändert wird, aber noch nicht zu einer Linie verschmolzen ist. Es wird gezeigt, daß die Kernresonanz in diesem Fall ein sehr erfolgreiches Mittel zur Untersuchung der Austauschmechanismen und der Austauschgeschwindigkeiten in den Systemen ist. Ähnliche Erscheinungen treten auch durch die Quadrupolrelaxation auf. Die Kerne mit Quadrupolmoment gehen ständig schnell von einem Spinzustand zu anderen über, dadurch werden ähnlich wie im Fall der Doppelresonanz die Multipletts der Kerne, an die sie gekoppelt sind, gestört, verbreitert oder völlig zum Verschwinden gebracht.

2. Die Veränderung der Aufspaltungen infolge verschiedener chemischer Verschiebungen durch chemischen Austausch

Wir betrachten ein einfaches System, in dem der chemische Austausch vor sich geht. Es gebe zwei molekulare Stellungen A und B , zwischen denen ein Kern X ständig auf statistische Art und Weise ausgetauscht wird. Die Verweilzeiten von X in A und B seien τ_A und τ_B . Diese Verweilzeiten hängen mit den relativen Besetzungszahlen der beiden Stellungen p_A und $p_B = 1 - p_A$ folgendermaßen zusammen

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}, \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (1)$$

Der Kern hat in den beiden Stellungen A und B verschiedene chemische Verschiebungen. Es gibt also, wenn kein Austausch auftritt, zwei Signale, die im Abstand der gegenseitigen chemischen Verschiebung auftreten und deren Intensitäten sich wie die relativen Besetzungszahlen verhalten. Durch den Austausch der X -Kerne ändert sich diese Situation. Dies wurde erstmals von GUTOWSKY, MC CALL und SLICHTER [11 16], GUTOWSKY und SAIKA [15], und GUTOWSKY und HOLM [14] untersucht. MC CONNELL [32] führte eine vereinfachte Behandlung ein, indem er zur Herleitung der Erscheinungen von modifizierten BLOCHSchen Gleichungen ausging

$$\dot{u}_A + (\omega_A - \omega)v_A = -u_A \left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \right) + \frac{u_B}{\tau_B}, \quad (2)$$

$$\dot{u}_B + (\omega_B - \omega)v_B = -u_B \left(\frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B} \right) + \frac{u_A}{\tau_A}, \quad (3)$$

$$\dot{v}_A - (\omega_A - \omega)u_A = -v_A \left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \right) + \frac{v_B}{\tau_B} - \omega_1 M_{zA}, \quad (4)$$

$$\dot{v}_B - (\omega_B - \omega)u_B = -v_B \left(\frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B} \right) + \frac{v_A}{\tau_A} - \omega_1 M_{zB}, \quad (5)$$

$$\dot{M}_{zA} - \omega_1 v_A = \frac{M_{0A}}{T_{1A}} - M_{zA} \left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{\tau_A} \right) + \frac{M_{zB}}{\tau_B}, \quad (6)$$

$$\dot{M}_{zB} - \omega_1 v_B = \frac{M_{0B}}{T_{1B}} - M_{zB} \left(\frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{\tau_B} \right) + \frac{M_{zA}}{\tau_A}. \quad (7)$$

Das Wesen der Modifikationen besteht zum Beispiel bei Gleichung (2) in der Addition zweier Terme $-u_A/\tau_A$ und u_B/τ_B . Der erste dieser Terme $-u_A/\tau_A$ drückt die Verkleinerung der u_A -Magnetisierung durch den Übergang von X -Kernen von Stellung A in Stellung B aus. Der zweite Term u_B/τ_B drückte die Vergrößerung der u_A -Magnetisierung durch den Übergang von X -Kernen aus der Stellung B in die Stellung A aus. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Gleichungen (3) bis (7).

Für die meisten Anwendungen auf dem Gebiet der hochauflösenden Kernresonanz können wir Sättigungserscheinungen ausschließen und damit $M_{zA} =$

M_{0A} und $M_{zB} = M_{0B}$ setzen. Weiter fassen wir Real- und Imaginärteil der transversalen Magnetisierung zusammen $G = u + iv$ und erhalten damit die beiden Gleichungen

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_{0A} + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A}, \quad (8)$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma H_1 M_{0B} + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B}. \quad (9)$$

α_A und α_B sind dabei die folgenden komplexen Größen

$$\alpha_A = \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega), \quad (10)$$

$$\alpha_B = \frac{1}{T_{2B}} - i(\omega_B - \omega). \quad (11)$$

Wir können weiter setzen

$$M_{0A} = p_A M_0, \quad M_{0B} = p_B M_0. \quad (12)$$

Die Lösungen von (8) und (9) unter den Bedingungen der langsamen Abtastung, wie sie bei den hochauflösenden Experimenten vorliegen, erhalten wir, indem wir

$$\frac{dG_A}{dt} = \frac{dG_B}{dt} = 0 \quad (13)$$

setzen. Damit erhalten wir die gesamte komplexe transversale Magnetisierung

$$G = G_A + G_B = -i\gamma H_1 M_0 \frac{(\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_A + \alpha_B p_B))}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B) - 1}. \quad (14)$$

Das Absorptionssignal ist dem Imaginärteil von G proportional.

Wir betrachten als erstes die beiden Grenzfälle, die sich ergeben, wenn die Lebensdauern τ_A und τ_B entweder lang oder kurz sind. Unter langsamem Austausch verstehen wir den Fall, daß die Lebensdauern τ_A und τ_B groß gegen $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$ sind. In diesem Fall erscheinen noch einzelne Signale in der Nähe der Frequenzen ω_A und ω_B . Wir erhalten in der Nähe von ω_A (G_B ist dort sehr klein und wird vernachlässigt)

$$G \approx G_A = -i\gamma H_1 M_0 \frac{p_A \tau_A}{1 + \alpha_A \tau_A}, \quad (15)$$

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{p_A T'_{2A}}{1 + T'^2_{2A} (\omega_A - \omega)^2}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{T'_{2A}} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}. \quad (17)$$

Das ist ein verbreitertes Signal in der Nähe von ω_A , der Austausch führt also zu einer zusätzlichen Verbreiterung der einzelnen Linien. Das Signal bei ω_B ist ent-

sprechend. τ_A und τ_B können aus der Linienbreite abgeschätzt werden, wenn T_{2A} und T_{2B} bekannt sind.

Im Fall von schnellem Austausch sind τ_A und τ_B klein. Es ergibt sich

$$G = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_A \tau_A + \alpha_B \tau_B} = -\frac{i\gamma H_1 M_0}{p_A \alpha_A + p_B \alpha_B}, \quad (18)$$

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{T'_2}{1 + T'^2_2 (p_A \omega_A + p_B \omega_B - \omega)^2}, \quad (19)$$

$$\frac{1}{T'_2} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}}. \quad (20)$$

Das ist eine Resonanzlinie mit dem Zentrum bei der mittleren Frequenz $\omega = p_A \omega_A + p_B \omega_B$. Wenn der Austausch nicht ganz so schnell ist, erscheint die Linie breiter als durch (20) angegeben wird. Es gilt dann

$$\frac{1}{T'_2} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B). \quad (21)$$

Die größte Bedeutung besitzt das Gebiet des mittelschnellen Austausches. Wir gehen wieder von Gleichung (14) aus. Weiter nehmen wir an, daß $T_{2A} = T_{2B}$. Wenn kein Austausch stattfindet und keine Überlappung der beiden Linien auftritt, ist der Abstand der Linien $\delta\omega$. Damit wird

$$\alpha_A = \left(\frac{1}{T_2} - i \left(\Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2} \right) \right), \quad (22)$$

$$\alpha_B = \left(\frac{1}{T_2} - i \left(\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2} \right) \right). \quad (23)$$

$\Delta\omega$ ist der Abstand der eingestrahlten Hochfrequenz vom Zentrum der beiden Komponenten. Wir erhalten für v

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{\left[\left(1 + \frac{\tau}{T_2} \right) P + QR \right]}{P^2 + R^2}. \quad (24)$$

Mit

$$P = \tau \left[\frac{1}{T_2^2} - (\Delta\omega)^2 + \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 \right] + \frac{1}{T_2}, \quad (25)$$

$$Q = \tau \left[\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2} (P_A - P_B) \right], \quad (26)$$

$$R = \Delta\omega \left[1 + \frac{2\tau}{T_2} \right] + \frac{\delta\omega}{2} (P_A - P_B), \quad (27)$$

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (28)$$

Im allgemeinen soll aus den Messungen τ bestimmt werden. Dies kann mit Hilfe des experimentell gemessenen Linienabstandes der beiden Komponenten geschehen. Die Lage der beiden Maxima und ihre Abhängigkeit von τ wird durch die Maxima von (24) gegeben. Diese Maxima erhält man aus der Lösung der Gleichung 5. Ordnung, die sich ergibt, wenn (24) nach $\Delta\omega$ differenziert wird. Für den Fall $p_A = p_B$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ erhalten wir dafür

$$\begin{aligned} & \frac{\tau^4}{T_2} (\Delta\omega)^5 + 2\tau^2 S \left(1 + \frac{\tau}{T_2}\right) (\Delta\omega)^3 + \\ & + \left[\left(1 + \frac{\tau}{T_2}\right) \left(1 + \frac{2\tau}{T_2}\right)^2 - \tau S \left(2 + \frac{3\tau}{T_2}\right) \right] S(\Delta\omega) = 0, \end{aligned} \quad (29)$$

$$S = \left[\frac{1}{T_2} + \frac{\tau}{T_2^2} + \tau \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 \right]. \quad (30)$$

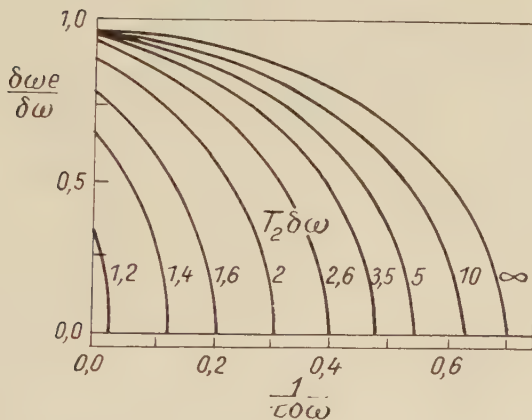


Bild 1. Der relative experimentell beobachtete Abstand $\delta\omega_e$ zweier gleich intensiver Resonanzlinien als Funktion der Austauschgeschwindigkeit $1/\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte von $T_2\delta\omega$ [14]

Eine Lösung von (29) ist immer $\Delta\omega = 0$, das ist ein Maximum oder Minimum, je nachdem, ob τ kurz oder lang ist.

Wenn die Linienbreite, also $1/T_2$, klein gegen $\delta\omega$ ist, also wenn $T_2\delta\omega$ groß ist, kann man die Glieder mit T_2 in (29) vernachlässigen. In diesem Fall hängt die beobachtete Aufspaltung nur von τ ab, nicht von einer teilweisen Überlappung der beiden Linien. Dies gibt ein einfaches Resultat für $\delta\omega_e$, die experimentell beobachtbare Aufspaltung

$$\delta\omega_e = 2\Delta\omega = \left(1 - \frac{2}{\tau^2\delta\omega^2}\right)^{1/2} \delta\omega \quad \text{wenn } \tau\delta\omega > \sqrt{2} \quad (31)$$

und

$$\delta\omega_e = 0 \quad \text{wenn } \tau\delta\omega \leq \sqrt{2}. \quad (32)$$

Ab $\tau\delta\omega \leq \sqrt{2}$ wird nur noch eine Linie beobachtet. Die allgemeine Lösung von (29) ist

$$\Delta\omega = \pm \left\{ -S \left(\frac{1}{\tau} + \frac{T_2}{\tau^2} \right) \pm S^{1/2} \left(\frac{\delta\omega}{2} \right) \left(\frac{T_2^2}{\tau^3} + \frac{4T_2}{\tau^2} + \frac{4}{\tau} \right)^{1/2} \right\}. \quad (33)$$

In Bild 1 und 2 ist die Abhängigkeit von $\delta\omega_e$ von τ und T_2 nach den Gleichungen (33) und (31) gezeichnet.

Aus Bild 1 und Bild 2 ist ersichtlich, daß für $1/T_2\delta\omega$ Werte, die größer als ungefähr $1/3$ sind, die experimentell erscheinende Aufspaltung der Linien auch im Falle sehr

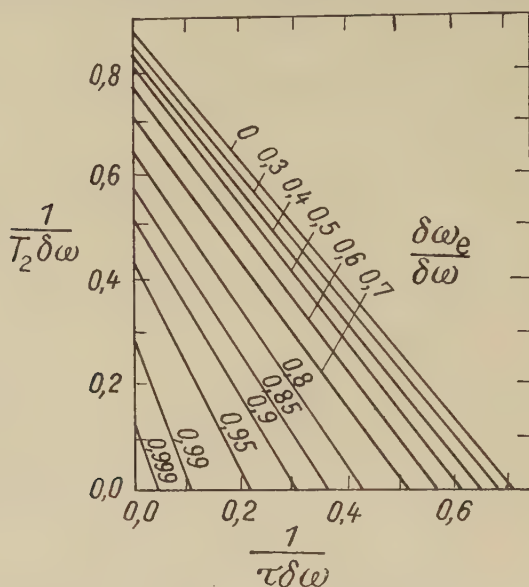


Bild 2. Andere Darstellung von Bild 1 zur besseren Bestimmung von $1/\tau\delta\omega$ aus den experimentell beobachteten Werten von $\delta\omega_e/\delta\omega$ [14]

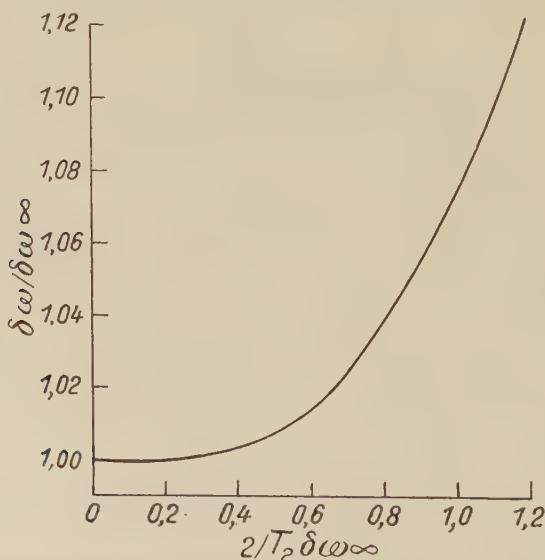


Bild 3. Wirkung der Überlagerung zweier gleich intensiver Resonanzlinien auf die im Spektrum erscheinende Aufspaltung als Funktion der Linienbreite $2/T_2\delta\omega_\infty$. $\delta\omega_\infty$ ist die beobachtete Grenzaufspaltung. Die genaue chemische Verschiebung ist $\delta\omega$ [14]

langsamen Austausches durch die Überlappung der beiden Linien verringert wird und nicht den Wert $\delta\omega$ erreichen kann. Wenn wir mit $\delta\omega_\infty$ die beobachtete Aufspaltung für $\tau \rightarrow \infty$ bezeichnen, dann erhalten wir $\delta\omega$ wie folgt

$$\delta\omega = \frac{\delta\omega_\infty}{\sqrt{3}} \left[2 \left(\frac{1}{T_2^4 (\Delta\omega_\infty)^4} + \frac{1}{T_2^2 (\Delta\omega_\infty)^2} + 1 \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{1}{T_2^2 (\Delta\omega_\infty)^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (34)$$

Dabei ist $\delta\omega_\infty = 2\Delta\omega_\infty$. In Bild 3 ist $\delta\omega/\delta\omega_\infty$ als Funktion von $2/T_2\delta\omega_\infty$ nach Gleichung (34) aufgetragen.

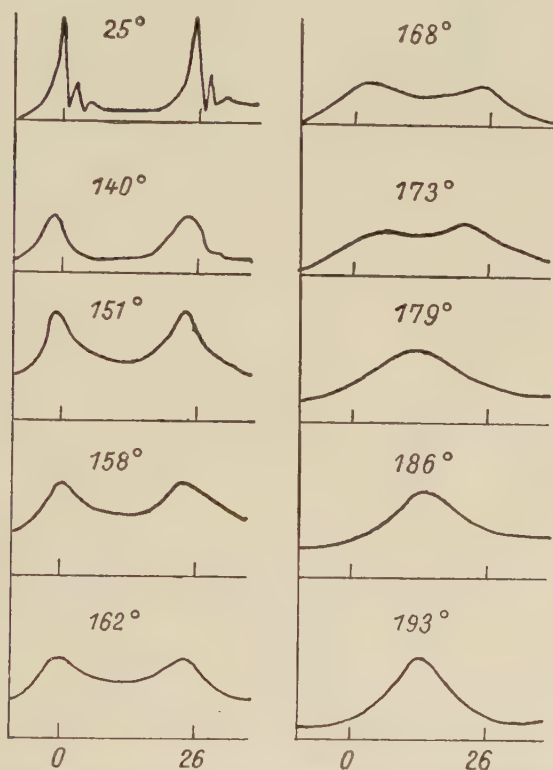
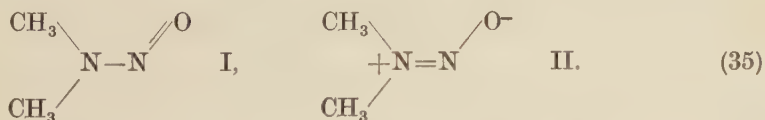


Bild 4. Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanzspektrums vom Dimethylnitrosamin bei 40 MHz [27]

Ein experimentelles Beispiel: Zur Illustration der Ergebnisse betrachten wir als Beispiel Dimethylnitrosamin, das von LOONEY, PHILLIPS und REILLY [27] behandelt wurde. Man muß sich das Molekül als Überlagerung der beiden Resonanzstrukturen I und II vorstellen



Durch den teilweisen Doppelbindungscharakter der NN-Bindung geht die freie Drehbarkeit um diese Bindung verloren. Es tritt Rotationsbehinderung ein.

Daraus resultiert, daß die beiden verschiedenen chemischen Verschiebungen der beiden CH_3 -Gruppen nicht ausgemittelt werden können. Bei normalen Temperaturen treten zwei getrennte Resonanzlinien auf, die bei 40 MHz eine chemische Verschiebung von 25 Hz aufweisen. Mit steigender Temperatur treten immer häufiger Umlapppungen auf. Wenn $1/\tau$ größer wird als $\delta\omega/\sqrt{2}$ tritt nur noch eine einzelne Linie auf. Dies ist bei $1/\tau = 2\pi \cdot 2\tau/\sqrt{2} = 110 \text{ s}^{-1}$ der Fall. Aus Bild 4, wo die experimentell beobachteten Protonenresonanzlinien bei verschiedenen

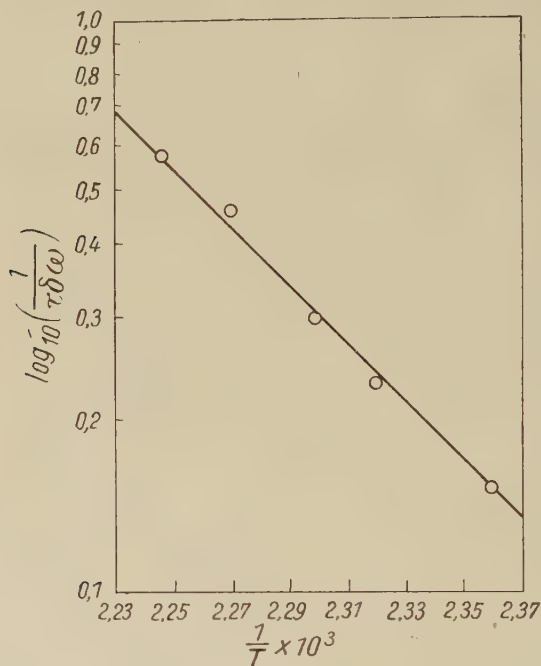


Bild 5. $\log_{10} (1/\tau \delta \omega)$ über $1/T$ für NN-Dimethylnitrosamin [27]

Temperaturen angegeben sind, ist ersichtlich, daß dieser Fall bei 180°C auftritt. GUTOWSKY und HOLM [14] nehmen an, daß für diesen Umorientierungsprozeß folgende Gleichung gilt:

$$\frac{1}{2\tau} = k = \nu_0 \exp(-E_a/RT). \quad (36)$$

Dabei ist ν_0 ein Frequenzfaktor und E_a das Potential, das der Rotation entgegensteht. Dies läßt sich umschreiben in

$$\log_{10} \left(\frac{1}{\tau \delta \omega} \right) = \log_{10} \left(\frac{2\nu_0}{\delta \omega} \right) - \frac{E_a}{2,3RT}. \quad (37)$$

In Bild 5 ist $\log_{10} (1/\tau \delta \omega)$ für obiges Molekül über $1/T$ gezeichnet. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß

$$\begin{aligned} E_a &= 23 \text{ kcal}, \\ \nu_0 &= 0,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \quad (38)$$

Die obige Theorie kann leicht auf den Fall ausgedehnt werden, daß der Austausch zwischen mehr als zwei chemischen Stellungen vonstatten geht [I 97]. Es muß darauf hingewiesen werden, daß dasselbe Problem auch allgemein mit Hilfe des Dichtematrizenkalküls behandelt werden kann. Dabei ist insbesondere auf die Arbeiten von ANDERSON [1], KUBO und TOMITA [24], KUBO [23] und SACK [48] hinzuweisen. Es soll hier aber nicht auf diese umfangreichen Theorien eingegangen werden.

3. Die Störung von Spinkopplungsmultipletts durch Austauscherscheinungen

Auch die Multipletts, die durch die indirekte Spinkopplung hervorgerufen werden, können durch Austauscherscheinungen zum Verschwinden gebracht werden. Wenn die Kerne der Gruppe, deren Resonanz beobachtet wird, oder die Kerne der Gruppe, an die die beobachtete Gruppe gekoppelt ist, mit einer bestimmten Geschwindigkeit zwischen identischen Stellungen in verschiedenen Molekülen ausgetauscht werden, wie dies zum Beispiel meist bei den OH-Protonen von Alkoholen der Fall ist, wird das Multiplett verbreitert oder kommt ganz zum Verschwinden.

Wir beschränken uns auf die Untersuchung der Erscheinungen, die bei Multipletts auftreten, bei denen die chemische Verschiebung wesentlich größer ist als die Spinkopplungskonstante. In diesem Fall kann man bekanntlich $J\mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B$ durch $J\mathbf{I}_{zA}\mathbf{I}_{zB}$ ersetzen und erhält einfache symmetrische Multipletts.

Dieser Fall wurde erstmals von GUTOWSKY, MC CALL und SLICHTER [II 16] behandelt. GRUNWALD, LOEWENSTEIN, MEIBOOM und Mitarbeiter behandelten in einer Reihe von Arbeiten einige Moleküle und untersuchten dabei die Art der vorkommenden Austauschprozesse sehr gründlich. Eine weitere Arbeit stammt von TAKEDA und STEJSKAL [51], die insbesondere eine Zusammenfassung der Methoden zur Auswertung eines verbreiterten Dubletts gaben.

Wir behandeln ausführlich den Fall eines Dubletts. Dazu können wir wieder von Gleichung (14) ausgehen. In diesem Fall gibt es nur noch eine Relaxationszeit T_2 . Für beide Linien $\Delta\omega$ ist jetzt der Abstand der eingestrahlten Hochfrequenz von der Frequenz, an der die Linien erscheinen würde, wenn keine Spinkopplung vorliegen würde. Weiterhin gibt es nur noch ein τ . Unter $\delta\omega$ verstehen wir jetzt die Größe der Spin-Spin-Kopplung. Unter diesen Bedingungen wird (14) zu

$$G = \frac{-i\omega_1 M_0 \tau \left[2 + \left(\frac{1}{T_2} - i\Delta\omega \right) \tau \right]}{\left\{ 1 + \tau \left[\frac{1}{T_2} - i \left(\Delta\omega + \frac{\delta\omega}{2} \right) \right] \right\} \left\{ 1 + \tau \left[\frac{1}{T_2} - i \left(\Delta\omega - \frac{\delta\omega}{2} \right) \right] \right\} - 1}. \quad (39)$$

Es ist zu beachten, daß τ hier im Gegensatz zu Gleichung (28) nur als Lebensdauer der Kerne der Gruppe in einer Stellung definiert ist und damit doppelt so groß ist wie τ in (28) im Fall $\tau_A = \tau_B$. Das Absorptionssignal v erhalten wir als Imaginärteil von (39)

$$v = \frac{-\frac{\omega_1 M_0}{\delta\omega} T_2 \delta\omega \left[\left(\frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \right)^2 + R \left(R + \frac{T_2 \delta\omega}{4} \right) \right]}{(T_2 \delta\omega)^2 \left(\frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \right)^4 + (T_2 \delta\omega)^2 \left(\frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \right)^2 \left[R^2 + \frac{1}{(T_2 \delta\omega)^2} - \frac{1}{2} \right] + \left(R + \frac{T_2 \delta\omega}{4} \right)^2}. \quad (40)$$

$$R = \left(\frac{2}{\tau \delta \omega} + \frac{1}{T_2 \delta \omega} \right). \quad (41)$$

Wenn sowohl T_2 als auch τ sehr groß werden, ergibt (40) zwei gleich große scharfe Resonanzlinien im Abstand $\delta \omega$. Wenn T_2 einen festen endlichen Wert annimmt und τ sehr groß wird, ergibt die Gleichung zwei Linien, deren Abstand durch teilweise Überlappung etwas kleiner als $\delta \omega$ sein kann. Wenn sowohl T_2 als auch τ endlich sind, gibt es entweder eine oder zwei Linien. So wie sich τ verkleinert, verändert sich das Spektrum kontinuierlich aus einem Dublett in eine einzelne Linie. Wir erhalten als Aufspaltung der beiden Linien (Abstand der beiden Maxima) folgenden Ausdruck:

$$\frac{\delta \omega_e}{\delta \omega} = \left\{ \left[4 T_2 \delta \omega R^3 + ((T_2 \delta \omega)^2 + 8) R^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + ((T_2 \delta \omega)^2 + 2) R \frac{2}{T_2 \delta \omega} + 1 \right]^{1/2} - 4 R^2 - R T_2 \delta \omega \right\}^{1/2}. \quad (42)$$

Die Bedingung dafür, daß $\delta \omega_e$ reell und $\neq 0$ ist, lautet:

$$R - \frac{1}{2 T_2 \delta \omega} - 2 R^3 > 0. \quad (43)$$

Das ist gleichzeitig die Bedingung dafür, daß noch zwei Linien auftreten. Wenn $T_2 \delta \omega \rightarrow \infty$, wird (42) zu

$$\frac{\delta \omega_e}{\delta \omega} = \left(1 - \frac{8}{(\tau \delta \omega)^2} \right)^{1/2}. \quad (44)$$

Das ist dieselbe Gleichung wie (31), nur daß hier τ doppelt so groß ist wie in (31). Deshalb sind auch die in Bild 1 und 2 dargestellten Beziehungen zwischen $\delta \omega_e / \delta \omega$, $1/\tau \delta \omega$ und $T_2 \delta \omega$ für diesen Fall gültig, wenn wir den Abszissenmaßstab der Bilder entsprechend verändern.

Für die Fälle, unter denen die beiden Linien zusammenfallen, geben TAKEDA und STEJSKAL [51] zwei verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von $\tau \delta \omega$ an. Die erste Methode verwendet die Halbwertsbreite des Signals $\delta \omega_{1/2}$

$$\frac{\delta \omega_{1/2}}{\delta \omega} = \left\{ \left[\left(\frac{1}{\tau \delta \omega} + \frac{1}{T_2 \delta \omega} \right)^2 \left(\frac{2}{R} - \frac{8}{\tau \delta \omega} \right)^2 + \left(\frac{4}{T_2 \delta \omega} R + 1 \right)^2 \right]^{1/2} + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{\tau \delta \omega} + \frac{1}{T_2 \delta \omega} \right) \left(\frac{2}{R} - \frac{8}{\tau \delta \omega} \right) \right\}^{1/2}. \quad (45)$$

In der Grenze $\tau \delta \omega \rightarrow 0$ ergibt (45)

$$\frac{\delta \omega_{1/2}}{\delta \omega} = \frac{2}{T_2 \delta \omega}. \quad (46)$$

Man muß bemerken, daß (45) auch im Fall eines schlecht aufgelösten Dubletts gilt und auch in diesem Fall zur Bestimmung von $\tau \delta \omega$ verwendet werden kann.

In Bild 6 ist $\delta\omega_{1/2}/\delta\omega$ als Funktion von $\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte von $T_2\delta\omega$ angegeben.

Die zweite Methode, die insbesondere im Gebiet noch schnelleren Austausches nützlich ist, verwendet das Verhältnis der maximalen Amplitude I des beob-

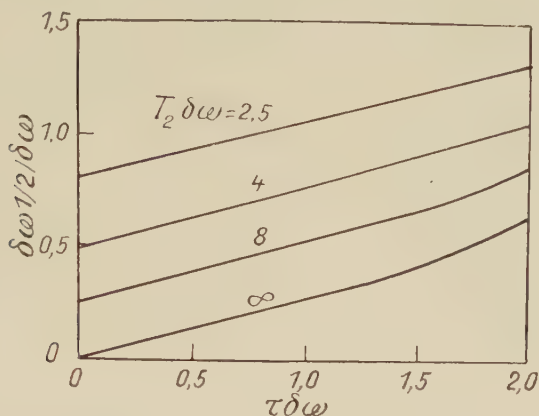


Bild 6. $\delta\omega_{1/2}/\delta\omega$ als Funktion von $\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte des Parameters $T_2\delta\omega$ [51]

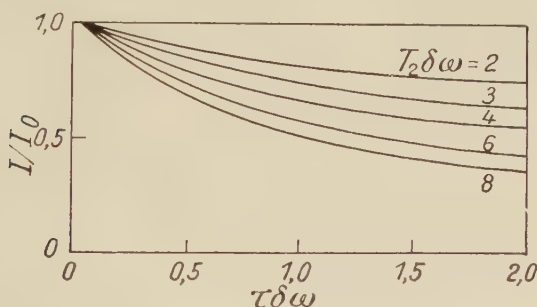


Bild 7. I/I_0 als Funktion von $\tau\delta\omega$ nach Gleichung (47) für verschiedene Werte des Parameters $T_2\delta\omega$ [51]

achteten Signals zur Amplitude I_0 des Signals im Falle $\tau = 0$. Man erhält

$$\frac{I}{I_0} = \frac{R}{R + \frac{T_2\delta\omega}{4}}. \quad (47)$$

Die Gültigkeit dieses Ausdruckes setzt natürlich voraus, daß peinlichst darauf geachtet wird, daß keine Sättigungserscheinungen bei der Aufnahme der Spektren auftreten, die die Linienintensität anderweitig verändern können. In Bild 7 ist I/I_0 über $\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte des Parameters $T_2\delta\omega$ gezeichnet.

Für den Fall langsamen Austausches, wenn die beiden Linien des Dubletts noch getrennt erscheinen, verwendeten LOEWENSTEIN und MELBOOM [25] noch eine andere Methode zur Bestimmung von τ . Sie verwendeten dazu das Verhältnis

des Maximums der Kurve zum zentralen Minimum I_{\max}/I_{\min} . In Bild 8 geben wir I_{\max}/I_{\min} als Funktion von $\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte von $2/T_2\delta\omega$ an. LOEWENSTEIN und MEIBOOM [25] und GRUNWALD, LOEWENSTEIN und MEIBOOM [10] geben die Kurven für das Verhältnis der maximalen zur minimalen Amplitude im Fall langsamen Austausches und der Halbwertsbreite des Signals im Fall schnellen Austausches auch für Spinkopplungstripletts und Quadrupletts an.

Alle diese Ergebnisse gelten aber nur unter der Einschränkung, daß die chemische Verschiebung wesentlich größer als die Spinkopplungskonstante ist. Mit Hilfe der Dichtematrixmethode wurde von KAPLAN [21] ein Verfahren entwickelt, das dieselben Ergebnisse ohne diese Einschränkung liefert, also auch dann noch angewendet werden kann, wenn die chemische Verschiebung und die Spinkopplungskonstante in derselben Größenordnung liegen.

Im Bild 9 sind zur Illustration eine Reihe von Spektren von N-Methylacetamid $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ bei verschiedenen pH-Werten angegeben.

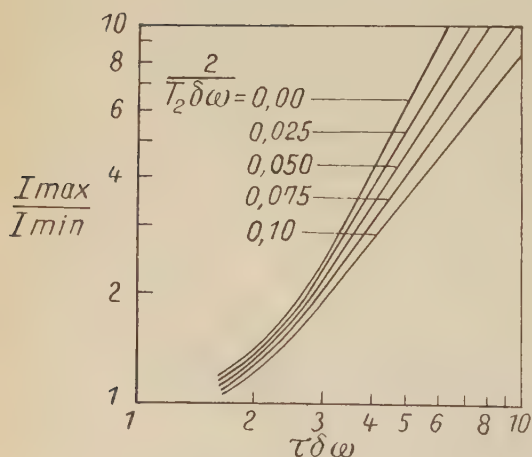


Bild 8. I_{\max}/I_{\min} über $\tau\delta\omega$ für verschiedene Werte des Parameters $2/T_2\delta\omega$ für ein Spinkopplungsdublett [25]

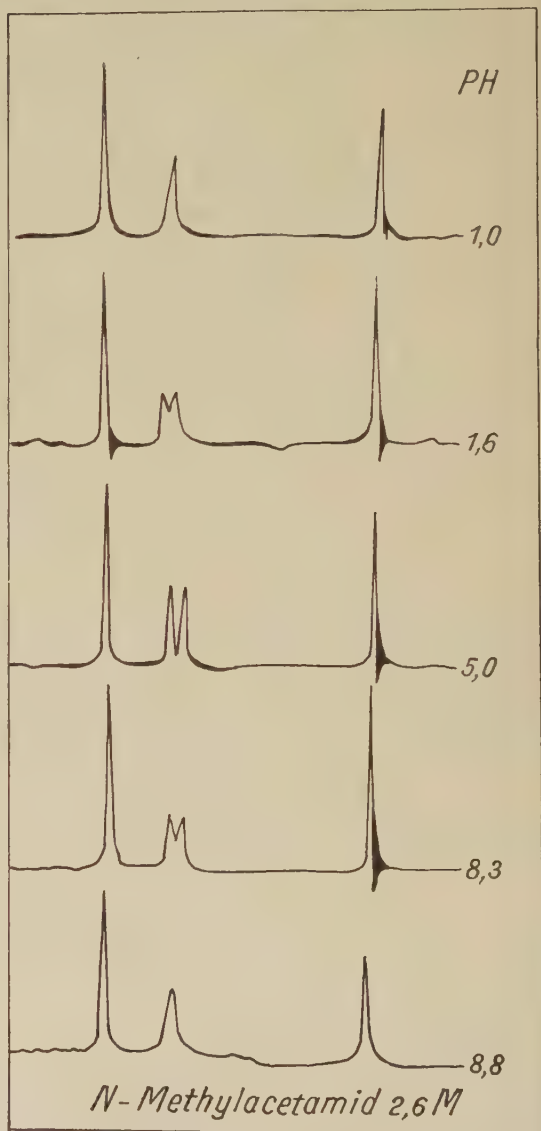


Bild 9. Spektrum von N-Methylacetamid in 2,6-molarer wäßriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten [2]

Diese Spektren stammen von BERGER, LOEWENSTEIN und MEIBOOM [2], die mit Hilfe der oben behandelten Verfahren den Austauschmechanismus in diesem Molekül eingehend untersuchten.

4. Die Störung von Spinkopplungsmultipletts durch Quadrupolrelaxation

Die breiten Linien, die man im allgemeinen von Kernen mit Spins $I > 1/2$ erhält, sind auf die elektrischen Quadrupolmomente, die diese Kerne besitzen, zurückzuführen. Das Quadrupolmoment tritt in Wechselwirkung mit den schwankenden elektrischen Feldern, die durch die molekulare Umgebung am Ort des Korns hervorgerufen werden. Durch diese Wechselwirkungen werden Übergänge der Kerne zwischen den verschiedenen Spinzuständen hervorgerufen, die Spingitterrelaxation wird stärker, und dadurch werden die Linien verbreitert.

POPLE [46] untersuchte den Einfluß der Quadrupolrelaxation auf die durch Spinkopplung mit dem Kern mit $I > 1/2$ hervorgerufenen Multipletts eines Korns vom Spin $I = 1/2$. Ohne die Quadrupolrelaxation bestünde sowohl das Spektrum des Korns mit $I > 1/2$ als auch das Spektrum des Korns oder der Kerngruppe mit $I = 1/2$ aus einem Multiplett. Die Quadrupolrelaxation beeinflußt die beiden Multipletts, aber auf verschiedene Art und Weise. Das Spektrum des $I > 1/2$ -Korns wird mit stärkerer Quadrupolrelaxation immer mehr verbreitert und schließlich zu einer einzigen breiten Linie. Die Quadrupolrelaxation wirkt jedoch nicht direkt auf die Kerne mit $I = 1/2$. Die Multipletts dieser Kerne werden ähnlich gestört wie im Fall des chemischen Austausches der Kerne der anderen Gruppe oder wie im Fall der Doppelresonanz, wenn die Resonanz der anderen Kerngruppe gesättigt wird. Bei langsamer Relaxation werden die Linien des Multipletts der $I = 1/2$ -Kerne verbreitert. Wenn die Relaxationsrate größer wird, verschmelzen die Linien zu einer einzigen breiten Linie, die dann schließlich wieder scharf wird, wenn das Umklappen der $I > 1/2$ -Kerne so schnell erfolgt, daß den Übergängen der $\beta = 1/2$ -Kerne kein besonderer Zustand der anderen Kerne mehr zugeordnet werden kann. Das ist der Grund dafür, daß die Spektren von $I = 1/2$ -Kernen in Molekülen, die auch $I > 1/2$ -Kerne enthalten (z. B. Chlor), oftmals keine Anzeichen einer indirekten Spinkopplung mit diesen Kernen enthalten. Protonen, die an N^{14} gekoppelt sind, liefern oftmals eine verbreiterte Tripletstruktur oder eine einzelne breite Linie [I 108, 34].

Wir betrachten einen Kern mit $I = 1/2$, z. B. ein Proton, das an einen Kern mit dem Spin I gekoppelt ist. Dieses System besitzt im äußeren Magnetfeld $2(2I + 1)$ Zustände (n, m) mit

$$n = \pm 1/2, \quad m = -I, \dots, +I. \quad (48)$$

Das Multiplett der Protonenresonanz wird durch die $(2I + 1)$ Übergänge $(-1/2, m) \rightarrow (+1/2, m)$ erzeugt. Die einzelnen Protonenlinien werden verbreitert, wenn die Lebensdauern des zweiten Korns in den einzelnen Zuständen m kurz sind. Wenn der Kern mit dem Spin I im Zustand m die Wahrscheinlichkeit $1/\tau_m$ besitzt in der Zeiteinheit in einen anderen Zustand überzugehen, wenn andere Verbreiterungsmechanismen vernachlässigt werden und wenn die Verbreiterung klein gegen die Multiplettaufspaltung ist, erhalten wir für die Linienform dieser Komponente des Multipletts

$$g_m(\nu) = \frac{2\tau_m}{1 + 4\pi^2\tau_m^2(\nu - \nu_m)^2}. \quad (49)$$

Wir müssen also die Lebensdauern τ_m des Kerns mit dem Spin I in den verschiedenen Zuständen m finden. Dazu brauchen wir die Wechselwirkungsenergie des elektrischen Kernquadrupolmomentes mit den schwankenden elektrischen Feldgradienten

$$F = Q \cdot \nabla E = \sum_{-2}^2 (-1)^P Q_P (\nabla E)_{-P}. \quad (50)$$

Diese Schreibweise wurde von POUND eingeführt [47]. Q und ∇E sind die Dyaden des Quadrupolmomentes und des Feldgradienten. Die Matricelemente von F zwischen den verschiedenen Zuständen m des Kerns sind [47]

$$\langle m | F | m \rangle = A [3m^2 - I(I+1)] (\nabla E)_0, \quad (51)$$

$$\langle m | F | m \pm 1 \rangle = \mp \frac{\sqrt{6}}{2} A (2m \pm 1) [(I \pm m + 1)(I \mp m)]^{1/2} (\nabla E)_{\pm 1}, \quad (52)$$

$$\langle m | F | m \pm 2 \rangle =$$

$$= \frac{\sqrt{6}}{2} A [(I \mp m)(I \mp m - 1)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} (\nabla E)_{\pm 2}, \quad (53)$$

$$A = \frac{eQ}{2I(2I-1)}. \quad (54)$$

Alle anderen Matricelemente verschwinden. Der schwankende elektrische Feldgradient kann also nur Übergänge $\Delta m = \pm 1$ oder ± 2 induzieren. Wenn man eine axialsymmetrische Umgebung des Kernes annimmt, kann man die Komponenten des Feldgradienten $(\nabla E)_q$ als Funktion des folgenden Skalars ausdrücken

$$eq = -e \sum_j \overline{(3 \cos^2 \Theta_j - 1) r_j^{-3}}. \quad (55)$$

Dabei ist Θ_j der Winkel zwischen der Richtung des Elektrons j und der Symmetrieachse. Damit erhalten wir für die $(\nabla E)_q$ [47]

$$(\nabla E)_0 = \frac{1}{4} eq (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (56)$$

$$(\nabla E)_{\pm 1} = \pm \frac{1}{4} \sqrt{6} eq \sin \Theta \cos \Theta \exp(\pm i\Phi), \quad (57)$$

$$(\nabla E)_{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{8} eq \sin^2 \Theta \exp(\pm 2i\Phi). \quad (58)$$

Θ ist der Winkel zwischen der Symmetrieachse und der z -Richtung, längs der die Spins quantisiert sind.

Als nächstes wollen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Zuständen finden. Wir gehen dabei von der Bloembergenschen Relaxationstheorie aus [4] und nehmen an, daß eine Korrelationszeit τ_c existiert, so daß die Autokorrelationsfunktion für jede Komponente des Feldgradienten zu $\exp(-t/\tau_c)$ wird. Damit wird die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen i und j infolge F

$$P_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|\langle i | F | j \rangle|^2} \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_{ij}^2 \tau_c^2}. \quad (59)$$

ν_{ij} ist dabei die Übergangsfrequenz. Unter unseren Bedingungen ist die Korrelationszeit τ_c klein gegen $1/\nu_{ij}$. Damit wird (59) zu

$$P_{ij} = \frac{2}{\hbar^2} \overline{|\langle i | F | j \rangle|^2} \tau_c. \quad (60)$$

Die $\overline{|\langle \nu | E \rangle_p|^2}$ werden alle zu $(1/20)e^2 q^2$. Mit (51) bis (54) und (60) erhalten wir damit die p_{ij} , z. B. für $I = 1$

$$P_{-1,1} = P_{1,-1} = 2P_{0,\pm 1} = 2P_{\pm 1,0} = \frac{3}{20} \frac{e^4}{\hbar^2} q^2 Q^2 \tau_c. \quad (61)$$

Die inverse Lebensdauer eines Zustandes m für einen Kern mit dem Spin I wird

$$\frac{1}{\tau_m} = P_{m,m-2} + P_{m,m-1} + P_{m,m+1} + P_{m,m+2} = C(I, m) \frac{e^4}{\hbar^2} q^2 Q^2 \tau_c. \quad (62)$$

Tabelle 1
 $C(I, m)$ -Werte nach größer werdendem m geordnet

I	$C(I, m)$					
1		$\frac{9}{40}$	$\frac{6}{40}$	$\frac{9}{40}$		
3/2		$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	
2	$\frac{10}{160}$	$\frac{13}{160}$	$\frac{10}{160}$	$\frac{13}{160}$	$\frac{10}{160}$	
5/2	$\frac{45}{1000}$	$\frac{69}{1000}$	$\frac{54}{1000}$	$\frac{54}{1000}$	$\frac{69}{1000}$	$\frac{45}{1000}$

Die Zahlenfaktoren $C(I, m)$ sind in Tabelle 1 angegeben. Diese Ausdrücke sind proportional den Verbreiterungen der Komponenten des Multipletts eines Protons, das an einen Kern mit $I = 1$ gekoppelt ist.

Die Verbreiterung der Komponenten des Kerns mit $I > 1/2$ erhalten wir mit Hilfe der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Da T_1 für $I > 1$ schwer zu definieren ist, beschränken wir uns auf $I = 1$. Wenn n_- , n_0 und n_+ die Besetzungszahlen der Zustände $I_z = -1, 0, +1$ sind, erhalten wir

$$\frac{dn_-}{dt} = -(P_{-1,0} + P_{-1,1}) n_- + P_{0,-1} n_0 + P_{1,-1} n_+, \quad (63)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = P_{-1,0} n_- - (P_{0,-1} + P_{0,+1}) n_0 + P_{1,0} n_+, \quad (64)$$

$$\frac{dn_+}{dt} = P_{-1,1} n_- + P_{0,1} n_0 - (P_{1,0} + P_{1,-1}) n_+. \quad (65)$$

Das resultierende magnetische Moment in z -Richtung ist proportional zu $n_+ - n_-$. Wir erhalten

$$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-) = -\frac{1}{T_1}(n_+ - n_-). \quad (66)$$

Mit

$$\frac{1}{T_1} = P_{0,1} + 2P_{-1,1} = \frac{3}{8} \frac{e^4}{\hbar^2} q^2 Q^2 \tau_c. \quad (67)$$

Diese Herleitung ist nicht ganz exakt, führt aber auf das richtige Resultat. Da die Lebensdauer der einzelnen Protonenzustände genügend lang sind, wird jede Komponente des Multipletts des Kerns mit $I = 1$ gleichartig durch die Quadrupolrelaxation verbreitert. Unter der Bedingung $T_1 = T_2$ ist die Linienformfunktion der Komponenten

$$g(\nu) = \frac{2T_1}{1 + 4\pi^2 T_1^2 (\nu - \nu_0)^2}, \quad (68)$$

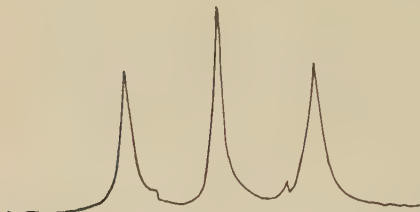


Bild 10. Protonentriplett von $N^{14}H_3$. Die beiden kleinen Linien symmetrisch zur mittleren Komponente stammen vom natürlichen Gehalt an $N^{15}H_3$ her [43]

also dieselbe wie für die Komponenten des Protonenmultipletts, nur daß τ_m durch T_1 ersetzt wurde.

Für Protonen, die an Kerne mit $I = 1$ gekoppelt sind, erhalten wir das Verhältnis der Verbreiterungen der zentralen Komponente des Protonentriplets zur äußeren Komponente des Multipletts des Kerns mit $I = 1$ wie folgt 2 : 3 : 5.

Dies kann z. B. an dem Spektrum von $N^{14}H_3$ überprüft werden. Das Protonen-

spektrum dieser Verbindung s. Bild 10 [43] zeigt die stärkeren Verbreiterungen der äußeren Komponenten des Triplets sehr klar. Das experimentelle Verhältnis 70 : 47,5 kommt dem theoretischen 3 : 2 sehr nahe.

Die Linien des Quadrupletts von Protonen, die an Kerne mit $I = 3/2$ gekoppelt sind, sollten nach der Theorie gleichartig verbreitert sein. Die experimentellen Ergebnisse für Protonen, die an B^{11} gekoppelt sind, sind damit in Übereinstimmung [42].

Wir berechnen noch die Linienform des Protonentriplets für den Fall schneller Quadrupolrelaxation, wenn die Verbreiterungen der einzelnen Komponenten mit den Aufspaltungen vergleichbar sind. Dazu verwenden wir die Formel von SACK [48] für die Intensität eines derartigen Triplets.

$$\begin{aligned} I(\omega) &\sim \{p[\delta^2 + 9p^2 + 18pp'' + (\Delta\omega)^2] + 2p''(\Delta\omega)^2\} : \\ &: \{(\Delta\omega)^2[\delta^2 - (\Delta\omega)^2]^2 + 4p^2\delta^4 + (\Delta\omega)^2\delta^2(4p'' - 10p)p + \\ &+ (\Delta\omega)^2p^2(3p + 6p'')^2 + (\Delta\omega)^4(10p^2 + 4p''^2 + 4pp'')\}. \end{aligned} \quad (69)$$

$\Delta\omega$ wird von der zentralen Linie aus gezählt. p bzw. p'' sind die Wahrscheinlichkeiten für einen Übergang von I_{zm} um ± 1 bzw. ± 2 . δ ist die Aufspaltung der unverbreiterten Komponenten. Mit

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3}{40} \frac{e^4}{\hbar^2} q^2 Q^2 \tau_c \quad (70)$$

wird $p = 1/\tau$, $p'' = 2/\tau \cdot \delta = 2\pi J$, wenn die Kopplungskonstante J in Hertz angegeben wird.

Die Form des Spektrums hängt vom Parameter

$$\eta = 2\pi\tau J \quad (71)$$

ab. Wir messen die Frequenz in der dimensionslosen Größe

$$x = \frac{\Delta\omega}{2\pi J} = \frac{\Delta\nu}{J} \quad (72)$$

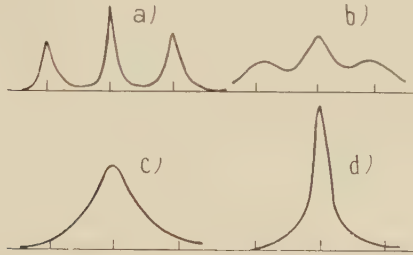


Bild 11. Theoretische Linienformen für Protonen, die an Kerne mit $I = 1$ gekoppelt sind.

a) $\eta^2 = 10^2$, b) $\eta^2 = 10^2$, c) $\eta^2 = 10$, d) $\eta^2 = 1$.

Die vertikalen Linien geben die Orte der Linien ohne Quadrupolrelaxation an [46]

und erhalten die Intensität proportional zu

$$I(x) \sim \frac{45 + \eta^2(5x^2 + 1)}{225x^2 + \eta^2(34x^4 - 2x^2 + 4) + \eta^4(x^6 - 2x^4 + x^2)}. \quad (73)$$

Diese Funktion ist in Bild 11 für eine Reihe von η -Werten aufgetragen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. LÖSCHE für die Anregung zur Anfertigung dieser Arbeit und für seine ständige Unterstützung und Hilfe.

Literatur

- [1] P. W. ANDERSON, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).
- [2] A. BERGER, A. LOEWENSTEIN, S. MEIBOOM, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 62 (1959).
- [3] B. N. BHAR, W. FORSLING, Ark. Fys. **11**, 405 (1957).
- [4] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [5] A. A. BOTNER BY, J. molecular Spectrosc. **5**, 52 (1960).
- [6] A. CARRINGTON, F. DRAVNICKS, M. C. R. SYMONS, Molecular Phys. **3**, 174 (1960).
- [7] J. J. DRYSDALE, W. P. PHILLIPS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 319 (1957).
- [8] M. T. EMERSON, E. GRUNWALD, R. A. KROMHOUT, J. chem. Phys. **33**, 547 (1960).
- [9] C. GEISSNER-PRETTRE, C. R. Acad. Sci. (Paris) **250**, 2547 (1960).
- [10] E. GRUNWALD, A. LOEWENSTEIN, S. MEIBOOM, J. chem. Phys. **27**, 630 (1957).
- [11] E. GRUNWALD, A. LOEWENSTEIN, S. MEIBOOM, J. chem. Phys. **27**, 641 (1957).
- [13] E. GRUNWALD, J. PHOTIOS, J. KARABATSOS, A. KROMHOUT, E. L. PURLEE, J. chem. Phys. **33**, 556 (1960).
- [14] H. S. GUTOWSKY, C. H. HOLM, J. chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

- [15] H. S. GUTOWSKY, A. SAIKA, J. chem. Phys. **21**, 1688 (1953).
- [16] H. G. HERTZ, Z. Elektrochem. **64**, 53 (1960).
- [17] G. C. HOOD, O. REDLICH, C. A. REILLY, J. chem. Phys. **22**, 2067 (1954).
- [18] G. C. HOOD, C. A. REILLY, J. chem. Phys. **27**, 1126 (1957).
- [19] G. C. HOOD, C. A. REILLY, J. chem. Phys. **28**, 329 (1958).
- [20] G. C. HOOD, C. A. REILLY, J. chem. Phys. **32**, 127 (1960).
- [21] J. KAPLAN, J. chem. Phys. **28**, 278 (1958).
- [22] W. S. KOSKE, J. J. KAUFMAN, P. C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2382 (1957).
- [23] R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan **9**, 935 (1954).
- [24] R. KUBO, K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888 (1954).
- [25] A. LOEWENSTEIN, S. MEIBOOM, J. chem. Phys. **27**, 1067 (1957).
- [26] A. LOEWENSTEIN, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2705 (1960).
- [27] C. E. LOONEY, W. D. PHILLIPS, E. L. REILLY, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6136 (1957).
- [28] Z. LUTZ, D. GILL, S. MEIBOOM, J. chem. Phys. **30**, 1540 (1959).
- [29] M. MARTIN, F. HERAIL, C. R. Acad. Sci. (Paris) **248**, 1994 (1959).
- [30] M. G. MAVEL, C. R. Acad. Sci. [Paris] **250**, 1477 (1960).
- [31] M. G. MAVEL, J. Phys. Radium **21**, 37 (1960).
- [32] H. M. MC CONNELL, J. chem. Phys. **28**, 430 (1958).
- [33] H. M. MC CONNELL, C. H. HOLM, J. chem. Phys. **26**, 1517 (1957).
- [34] H. M. MC CONNELL, H. E. WEAVER, J. chem. Phys. **25**, 307 (1956).
- [35] S. MEIBOOM, Nuovo Cimento **6**, Suppl. **3**, 1194 (1957).
- [36] S. MEIBOOM, Z. Elektrochem. **64**, 50 (1960).
- [37] S. MEIBOOM, Z. LUTZ, D. GILL, J. chem. Phys. **27**, 1411 (1957).
- [38] E. L. MUETTERTIES, W. D. PHILLIPS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 322 (1957).
- [39] E. L. MUETTERTIES, W. D. PHILLIPS, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959).
- [40] N. MULLER, J. GOLDENSON, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5182 (1956).
- [41] R. A. OGG, Disc. Faraday Soc. **17**, 215 (1954).
- [42] R. A. OGG, J. D. RAY, Disc. Faraday Soc. **19**, 239 (1955).
- [43] R. A. OGG, J. D. RAY, J. chem. Phys. **26**, 1515 (1957).
- [44] Z. PAJAK, F. PELLAN, C. R. Acad. Sci. (Paris) **251**, 79 (1960).
- [45] W. D. PHILLIPS, Ann. N. Y. Acad. Sci. **70**, 817 (1958).
- [46] J. A. POPLE, Molecular Phys. **1**, 168 (1958).
- [47] R. V. POUND, Phys. Rev. **79**, 685 (1950).
- [48] R. A. SACK, Molecular Phys. **1**, 163 (1958).
- [49] J. N. SHOOLERY, B. J. ALDER, J. chem. Phys. **23**, 805 (1955).
- [50] S. K. SINHA, A. MUKERJI, J. chem. Phys. **32**, 1652 (1960).
- [51] M. TAKEDA, E. G. STEJSKAL, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 25 (1960).
- [52] G. V. D. TIERS, F. A. BOVEY, J. phys. Chem. **63**, 302 (1959).
- [53] E. B. WHIPPLE, J. H. GOLDSTEIN, L. MANDELL, G. S. REDDY, G. R. MC CLURE, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1321 (1959).

Während der Drucklegung erschienene Literatur:

- [54] T. M. CONNOR, A. LOEWENSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 560 (1961).
- [55] M. T. EMERSON, E. GRUNWALD, M. L. KAPLAN, R. A. KROMHOUT, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6307 (1960).
- [56] I. GRÄNACHER, H. SULZ, Helv. Chim. Acta **44**, 38 (1961).
- [57] A. LOEWENSTEIN, J. F. NEUMER, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3599 (1960).
- [58] M. G. MAVEL, J. Phys. Radium **21**, 731 (1960).
- [59] A. SAIKA, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3540 (1960).
- [60] B. SILVER, Z. LUTZ, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 786 (1961).
- [61] G. V. D. TIERS, Proc. Chem. Soc. 389 (1960).

Herausgeber: Prof. Dr. Rudolf Ritschl und Prof. Dr. Robert Rompe; Manuskripte sind zu richten an die Schriftleitung: Dr. E. A. Niekisch, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität Berlin, Berlin N 4, Hessische Str. 2. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 8, Leipziger Str. 3-4, Fernruf: 220441, Telex-Nr. 011773, Postscheckkonto: Berlin 35021. Die Zeitschrift „Fortschritte der Physik“ erscheint monatlich; Bezugspreis dieses Doppelheftes DM 12,-. Bestellnummer dieses Heftes: 1027/9/4-5. - Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Altenburg, Bez. Leipzig, Carl-von-Ossietzky-Str. 30-31. - Veröffentlicht unter der Lizenznummer ZLN 5028 des Ministeriums für Kultur. Printed in Germany.

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

von *Rudolf Ritschl* und *Robert Rompe*

2. SONDERBAND

Künstliche Erdsatelliten

Übersetzung aus dem Russischen

Deutsche Redaktion durch Prof. Dr. H. REICHARDT und Dr. E. A. NIEKISCH

unter Mitwirkung von J. AUTH, L. JANTSCHER, H. MEYER,

E. SCHMUTZER, G. SCHWARTZE, O. SINGER, H. STILLER

und R. SULANKE

1959. 357 Seiten — 148 Abbildungen, davon 4 auf 4 Tafeln — 31 Tabellen — gr. 8° — DM 38,—

Im 2. Sonderband der „Fortschritte der Physik“ sind 21 Arbeiten sowjetischer Physiker über künstliche Erdsatelliten enthalten. So werden z. B. das Hinaufbringen eines Satelliten auf seine Bahn, seine Lebensdauer, Bahnstörungen, der Einfluß geophysikalischer Faktoren sowie Probleme des Fluges zum Mond behandelt. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit Messungen, die mit Hilfe von künstlichen Erdsatelliten durchgeführt werden, z. B. Messungen der Zusammensetzung und Variation der kosmischen Strahlung, der Korpuskular- und kurzwelligen UV-Strahlung der Sonne, Druck und Dichtemessungen der Atmosphäre, deren Zusammensetzung, Messungen der Ionenkonzentration, der festen Komponente (Meteoriten), des elektrostatischen und des geomagnetischen Erdfeldes. Zwei weitere Arbeiten befassen sich mit den Fragen der Energieversorgung sowie der Anwendung von künstlichen Erdsatelliten zur Nachprüfung der allgemeinen Relativitätstheorie. Ausführlich werden die Meßmethoden besprochen und die Apparaturen beschrieben, die in den künstlichen Erdsatelliten eingebaut sind. Alle diese Arbeiten vermitteln ein eindrucksvolles Bild von der Vielseitigkeit der physikalischen Probleme, die im Zusammenhang mit künstlichen Erdsatelliten auftreten.

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

von *Rudolf Ritschl* und *Robert Rompe*

4. SONDERBAND

POLARONEN

Herausgeber: Prof. Dr. C. HÖHLER

Übersetzung aus dem Russischen

Deutsche Redaktion durch Dr. A. MÜLLENSIEFEN und Dr. E. A. NIEKISCH

1961. VI, 108 Seiten — 1 Abbildung — 3 Tabellen — DM 17,50

Inhaltsverzeichnis

N. N. BOGOLJUBOV:

Über eine neue Form der adiabatischen Störungstheorie beim Problem der Wechselwirkung eines Teilchens mit einem gequantelten Feld

S. V. TJABLIKOV:

Adiabatische Form der Störungstheorie beim Problem der Wechselwirkung eines Teilchens mit einem gequantelten Feld

S. V. TJABLIKOV:

Fragen der Translationsinvarianz in der Theorie der adiabatischen Näherung

S. V. TJABLIKOV:

Zur Theorie der Polaronen

S. V. TJABLIKOV:

Das Energiespektrum des Elektrons in einem polaren Kristall I

S. V. TJABLIKOV:

Das Energiespektrum eines Elektrons in einem polaren Kristall II

M. A. KRIVOGLAZ und S. I. PEKAR:

Die Zustandssumme für die Leitungselektronen in Halbleitern

I. Schwache Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen

M. A. KRIVOGLAZ und S. I. PEKAR:

Die Zustandssumme für die Leitungselektronen in Halbleitern

II. Variationsverfahren

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

Aus dem Inhalt der folgenden Hefte:

- D. N. ZUBAREV: Zweizeitige Greensche Funktionen in der statistischen Physik (Uspechi fiz. Nauk **71**, 71, 1960)
- F. L. ŠAPIRO: Der Mößbauereffekt (Uspechi fiz. Nauk **72**, 685, 1960)
- G. HEILAND: Herstellung und Eigenschaften reiner Halbleiteroberflächen
- CH. SCHLIER: Magnetische Effekte in zweiatomigen $^1\Sigma$ -Molekülen
- T. ERBER: The Classical Theories of Radiation Reaction
- A. M. DYCHNE und Ju. B. RUMER: Thermodynamik ebener Ising-Onsager Dipolgitter
-

Physikalisch-enzyklopädisches Wörterbuch

In 4 Bdn. Bd. 1. A-D. Illustr. Isd-wo BSE — 664 S. Lw. 17,50 DM

Bestell-Nr. V C - 1509/1

Die Ausgabe enthält etwa 6500 Artikel, in denen alle Gebiete der Physik und einige andere Gebiete der Wissenschaft, wie Mechanik, Elektrizität und Magnetismus, Akustik, Radiophysik, Radiotechnik und Radioelektronik, Optik usw., behandelt werden. Die größte Aufmerksamkeit wird in der Enzyklopädie den Abschnitten und Problemen der Physik geschenkt, die sich in den letzten Jahren besonders schnell entwickelten (Kernphysik, Physik der Halbleiter u. a.).

Das Werk erscheint in russischer Sprache

Dieses Buch ist in jeder Buchhandlung zu erhalten

LKG — LEIPZIGER KOMMISSIONS- UND GROSSBUCHHANDEL LEIPZIG

Ab Juli 1961 erscheint eine neue Zeitschrift

physica status solidi

Herausgegeben von den Herren Professoren Dr. K. W. BÖER, Berlin, Dr. W. FRANZ, Hamburg, Dr. Dr. h. c. GÖRLICH, Jena, Dr. E. GRILLOT, Paris, Dr. R. KAISCHEW, Sofia, Dr. P. T. LANDSBERG, Cardiff, Dr. A. PIEKARA, Poznań, Dr. N. RIEHL, München, Dr. A. SEEGER, Stuttgart, Dr. O. STASIW, Berlin, Dr. M. STEENBECK, Jena, Dr. F. STÖCKMANN, Karlsruhe, Dr. G. SZIGETI, Budapest, und Herrn Dr. J. TAUC, Praha

In dieser neuen Zeitschrift werden Arbeiten der Grundlagenforschung veröffentlicht. Insbesondere wird über die Atomistik der Festkörpereigenschaften, z. B. über Bau und Bildung von Kristallen sowie deren Struktur, mechanische und thermische Eigenschaften fester Körper, ihre elektrische Leitfähigkeit, die Wechselwirkung mit elektromagnetischer oder korpuskularer Strahlung sowie dielektrische und magnetische Eigenschaften berichtet, soweit neue Forschungsergebnisse vorliegen.

Die monatlich erscheinenden Hefte bestehen aus den Teilen:

1. *Zusammenfassende Berichte*
über aktuelle Teilgebiete der Festkörperphysik
2. *Originalarbeiten*
die nicht schon an anderer Stelle veröffentlicht wurden und neue wissenschaftliche Erkenntnisse enthalten
3. *Kurze Originalmitteilungen*
4. *Vorabdruck*
der Titel und der kurzen Zusammenfassungen von Originalarbeiten dieser Zeitschrift sowie (in englischer Übersetzung) der „Fizika Tverdogo Tela“

Die Herstellungszeit der Teile 1 und 2 ist auf 50 Tage, der Teile 3 und 4 auf 16 Tage begrenzt.

Annahmeschluss für Teil 2 ist der 8., für Teil 3 der 12. jedes Monats.

Die Zeitschrift „physica status solidi“ soll als einheitliches internationales Organ der Festkörperphysik eine möglichst rasche Veröffentlichung der neuen Erkenntnisse und Forschungsergebnisse garantieren und durch Konzentration wichtiger Arbeiten dieses Fachgebietes, insbesondere aus den europäischen Ländern, die bestehenden Publikationsorgane wirkungsvoll ergänzen.

Die Arbeiten erscheinen in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache. Eine kurze Zusammenfassung der Arbeiten wird in einer anderen Sprache als der des Originaltextes jedem Beitrag vorangestellt.

Je Heft etwa 80 Seiten, mit Abbildungen, im Format 16,7×24 cm, zum Preise von DM 6,—.

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN